



**MARIA JOSÉ
FERREIRA TRINDADE**

**GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DE ARGILAS DA
BACIA ALGARVIA: TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Geociências, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Isabel Marques Dias, Investigadora Auxiliar Convidada, do Instituto Tecnológico e Nuclear, e sob a co-orientação do Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

Dedico este trabalho aos meus filhos André e Miguel

o júri

presidente

Reitora da Universidade de Aveiro

vogais

Doutor Fernando Joaquim Tavares Rocha
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro (Co-orientador)

Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Isabel Prudêncio
Investigadora Principal com Agregação do Instituto Tecnológico e Nuclear

Doutor João Paulo Pereira de Freitas Coroado
Professor Coordenador do Instituto Politécnico de Tomar

Doutor Paulo Carmo Sá Caetano
Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Lisboa

Doutora Maria Isabel Dias
Investigadora Auxiliar do Instituto Tecnológico e Nuclear (Orientadora)

agradecimentos

A concretização do presente estudo foi possível com a colaboração e apoio de pessoas e instituições a quem quero expressar sinceros agradecimentos.

À Doutora Isabel Dias, orientadora deste trabalho, pela criação de meios, permanente apoio, orientação, incentivo e amizade. Agradeço, ainda, a sua participação incansável em saídas de campo para amostragem no Algarve.

Ao Professor Fernando Rocha, pelo apoio na criação de meios e de contactos com outros investigadores e instituições, bem como no incentivo e na criação de condições para a realização de diversos cursos de especialização.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia, pela concessão de uma Bolsa de Doutoramento e pela viabilização das saídas científicas ao estrangeiro.

À Fundação Calouste Gulbenkian, pela concessão de uma bolsa de curta duração para a realização de um curso de especialização em Itália.

À Doutora Isabel Prudêncio, Investigadora Principal do grupo PCC do ITN, que me acolheu durante o período de doutoramento, disponibilizando gabinete e meios laboratoriais e informáticos. Agradeço todo o apoio e incentivo.

Aos restantes elementos do grupo PCC e envolvidos no planeamento e execução de análises químicas por activação neutrónica, nomeadamente a Eng^a. Ângela Gouveia, Rosa Marques, Dulce Franco e Luís Fernandes.

Aos estudantes de diversas áreas que passaram pelo instituto e com quem houve troca de ideias, material bibliográfico e informático, criando-se por vezes relações de amizade, com apoio e incentivo. O meu obrigado a Tânia Ramos, Ana Jorge, Catarina Capitão-Mor, Anabela Cruces, entre outros.

Ao Dep. Geociências da Univ. Aveiro por me ter facultado as condições laboratoriais necessárias, bem como às técnicas, Cristina Sequeira e Denise Terroso, o meu agradecimento pelo apoio prestado na realização das análises por fluorescência e por difracção de raios X, e de granulometria de finos.

Ao Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, em especial ao Doutor João Coroado, pela possibilidade de execução dos testes de aquecimento das argilas em fornos cerâmicos e das respectivas curvas térmicas.

Ao Centro de Materiais da Univ. Porto (CEMUP) e, em particular, ao Doutor Carlos Sá, pelo apoio nas observações em microscopia electrónica de varrimento.

Ao meu orientador de mestrado, João Mata, da Fac. Ciências de Lisboa, a quem devo a concessão inicial da bolsa de Doutoramento para um projecto que, por via das circunstâncias, não se viria a realizar. Agradeço-lhe tudo o que com ele aprendi durante os anos na faculdade e pela amizade que ficou.

À minha colega e amiga Sofia Martins que me vem acompanhando desde o mestrado, pela troca de ideias e de bibliografia, mas sobretudo pelas conversas amigáveis de apoio e incentivo.

Ao meu grande amigo Hermano da Silva e Costa, a minha gratidão pelo seu incansável apoio e participação, sobretudo no processo final de revisão desta tese.

A lista de agradecimentos nunca poderia estar completa se não referisse as pessoas que no dia-a-dia tornaram a realização deste trabalho possível, reunindo esforços para colmatar ausências e indisponibilidades. O meu obrigado à minha família, com especial destaque à minha mãe e irmãos por todo o apoio que me deram com os meus filhos. Agradeço também ao Luís Osório o apoio e a compreensão.

Acima de tudo agradeço e DEDICO esta tese aos meus filhos André e Miguel, que foram os mais prejudicados com as “ausências” da mãe.

MUITO OBRIGADO.

palavras-chave

argilas, minerais argilosos, indicadores geoquímicos, transformações térmicas, minerais de alta temperatura, Bacia Algarvia.

resumo

A inventariação das matérias primas argilosas da região Algarvia constitui matéria de interesse para a geologia nacional, quer do ponto de vista científico quer aplicado à indústria cerâmica actual e antiga (arqueológica) ou para áreas afins.

O presente trabalho pretende contribuir para essa inventariação através da caracterização dos depósitos argilosos do Algarve. Por forma a cumprir esse objectivo, foram seleccionados e amostrados níveis argilosos a uma escala regional que engloba não só os da Bacia Algarvia, com idades compreendidas entre o Triásico e o Quaternário, como também os depósitos de argilas residuais do soco Carbonífero, tendo-se obtido uma suficiente representatividade dos principais depósitos argilosos da região.

A caracterização das matérias primas baseou-se nos aspectos granulométrico, mineralógico e geoquímico. No estudo granulométrico, para além de uma abordagem classificativa, estabeleceu-se a adequação das matérias primas à indústria cerâmica; o estudo mineralógico permitiu, por um lado, distinguir/agrupar os diferentes tipos de materiais e, por outro, a atenção focada nos minerais argilosos permitiu uma contribuição efectiva na interpretação paleoambiental da bacia; finalmente, o estudo geoquímico possibilitou inferir a origem dos depósitos como o resultado da forte meteorização química e repetida reciclagem dos materiais provenientes da crosta continental superior. Os elementos maiores, certas razões entre elementos traço imóveis (Th/Sc, Zr/Sc, La/Sc) e os padrões de terras raras normalizadas para os condritos, puseram claramente em evidência variações nas áreas-fonte dos sedimentos, bem como a importância e a responsabilidade dos processos de meteorização, de calibração sedimentar e diagenéticos na variabilidade inter e intra grupos. Sobretudo depois da normalização para o Sc foi possível avaliar a natureza geoquímica das diversas unidades, tendo-se obtido o Cs e o K (e outros elementos móveis) como excelentes discriminantes das unidades tipicamente vermelhas do Triásico, uma consequência da sua grande abundância em ilite.

Tendo em vista estudos arqueométricos fez-se a avaliação do comportamento das matérias primas sujeitas a aquecimento (a temperaturas variáveis entre 300 e 1200 °C) em ensaios laboratoriais simulando o processo de cozedura cerâmico.

Como resultados, obteve-se que a transformação geoquímica mais relevante refere-se a volatilização do Br que, nos sedimentos carbonatados, aparece associada a reacções de descarbonatação.

As transformações na mineralogia, induzidas pela temperatura, foram analisadas tendo em vista não só o desaparecimento das fases originais e a cristalização de novos minerais, mas também as temperaturas em que ocorreram. Foi possível estabelecer 3 grupos de associações minerais consoante a composição dos materiais originais: 1) sem carbonatos; 2) com calcite e 3) com dolomite (sem ou com calcite). No primeiro, que inclui as unidades do Carbonífero, do Cretácico (unidades detríticas) e do Cenozóico, o mineral de neoformação típico é a mulite que aparece a partir de 1100 °C. No segundo, que abrange as argilas margosas do Jurássico, espera-se a associação gelenite + volastonite + larnite a partir de cerca de 900 °C. Finalmente, no terceiro, que engloba o complexo Triásico, forma-se geralmente gelenite-akermanite + diópsido, a que se associam outros minerais, nomeadamente anortite, enstatite, periclase, forsterite, monticelita e espinela, que dependem essencialmente de percentagens crescentes de dolomite.

Os resultados obtidos permitiram estabelecer grupos de referência geoquímicos e mineralógicos das matérias primas argilosas que, para além do seu interesse geológico, também podem ter uma aplicação muito útil em estudos de proveniência de cerâmicas antigas, com centros de produção locais — evidenciados pela existência de fornos — de que a região do Algarve constitui exemplo.

keywords

clays, clay minerals, geochemical fingerprints, thermal transformations, high temperature minerals, Algarve Basin.

abstract

From a national geological interest, it is important to perform an inventory of raw materials of the Algarve region due to its application to Archaeology, current ceramics industry, related areas, but also from a scientific perspective.

This work intends to contribute for this inventory through the characterization of clay deposits in Algarve. To fulfil this goal, sampling of several clay levels from the Algarve Basin, aged between Triassic and Quaternary was performed at a regional scale. Sampling of clay deposits of the Carboniferous basement was also done.

The characterization of raw materials was performed using three approaches: Granulometric, mineralogical and geochemical. For the granulometric study, we have established the applicability of raw materials to ceramic industry, as well as undertaken a classifying approach; for the mineralogical study, we have distinguished/grouped different types of materials, on one hand, and have focused on clay minerals to allow for a better understanding of the paleoenvironment and evolutionary history of the basin; for the geochemical study, it was possible to establish the origin of the deposits as a result of a strong chemical weathering and repeated recycling of material coming from the upper continental crust. The major elements, certain trace elemental ratios (Th/Sc, Zr/Sc, La/Sc) and the rare earth elements patterns, normalized to chondrites, showed variations on sediments source areas and have evidenced the importance and responsibility of weathering, sedimentary calibration and diagenesis processes on the variation observed among and inside groups. After Sc normalization, it was possible to evaluate the geochemical nature of different units. Cs and K (and other mobile elements) proved to be excellent discriminators for the typical Triassic red units as a consequence of their great richness on illite.

The study of the behavior of raw materials with firing (at temperatures from 300 to 1200° C) was also performed in laboratory experiments simulating the ceramics manufacture process, in order to enable future archaeometric studies.

As a result, we have observed that the volatilization of Br, which occurs in carbonated sediments in association with decarbonation reactions, was the most relevant geochemical transformation.

Temperature-induced mineralogical transformations were analyzed for the disappearance of original phases, crystallization of new minerals, and temperatures at which they occurred. Three groups of minerals associations were established in accordance to the composition of the original materials: 1) without carbonates: 2) with calcite and 3) with dolomite (without or with calcite). On the first, which includes units from the Carboniferous, the Cretaceous (detrital units) and the Cenozoic, mullite appeared from 1100 °C on, which is the typical neoformed mineral. On the second, which includes the marly clays from Jurassic, the association gehlenite + wollastonite + larnite appeared from 900 °C on. Finally, on the third group, containing the Triassic complex, gehlenite-akermanite + diopside was generally formed, associated with other minerals like anorthite, enstatite, periclase, forsterite, monticellite or spinel, depending on increasing percentages of dolomite.

The results obtained enabled to establish geochemical and mineralogical reference groups of clayey raw materials. In addition to a geological interest, this can be very useful in determining ancient ceramics provenance. In Algarve, this is particularly relevant due to the existence of kilns, which indicate nearby production centres.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	LEGENDA	PÁG.
CAPÍTULO II		
II.1	Localização geográfica do Algarve.	29
II.2	Unidades Geomorfológicas da Província do Algarve.	30
II.3	Vale de fractura e relevo em mesa na região de S. Bartolomeu de Messines.	31
II.4	Imagem do Google Earth mostrando algumas características geomorfológicas do Sotavento Algarvio.	32
II.5	Cartograma dos mapas geológicos publicados pelo INETI, à escala 1:50 000, para o sul de Portugal.	38
II.6	Mapa Geológico da Região do Algarve.	40
II.7	Síntese da estratigrafia do Paleozóico do Algarve.	41
II.8	Fotos do Triásico continental ravinando o Carbonífero marinho.	45
II.9	Síntese da estratigrafia das unidades do Triásico ao Jurássico superior da Bacia Algarvia.	47
II.10	Localização esquemática das sub-bacias jurássicas da Bacia Algarvia, bem como a divisão do Algarve em Ocidental, Central e Oriental.	49
II.11	Paleogeografia da região do Atlântico Norte durante o Jurássico inferior.	56
II.12	Síntese da interpretação da litoestratigrafia do Triásico-Jurássico, em termos de ambiente de sedimentação, ciclos transgressivo-regressivos e paleobiogeografia.	57
II.13	Mapa Geológico simplificado da Bacia Algarvia com localização das principais manchas cretácicas.	63
II.14	Unidades litoestratigráficas do Cretácico da Bacia Algarvia e interpretação em termos de ambientes de deposição e ciclos de transgressão-regressão.	68
II.15	Mapa de distribuição da Sequência Carbonatada e da Sequência Arenítica do	72

	Neogénico.	
II.16	Carsificação nos Biocalcarenitos de Lagos no Arrifão (Albufeira).	73
II.17	Arriba da Praia de S. Rafael mostrando a plataforma de abrasão marinha do Miocénico inferior.	78
II.18	Contexto sequencial de formação de uma superfície de máxima inundação dentro de uma sequência deposicional.	79
II.19	Síntese das unidades litoestratigráficas do Neogénico e interpretação em termos de ambiente sedimentar e ciclos de transgressão-regressão.	80

CAPÍTULO III

III.1	Cartograma das Cartas Militares de Portugal para a Região Algarvia.	94
III.2	Mapa Geológico da Região Algarvia com indicação dos pontos de amostragem.	97
III.3	Mapa evidenciando as unidades geológicas paleozóicas e a localização dos pontos de amostragem carboníferos.	98
III.4	Fotos de alguns locais de amostragem em terrenos carboníferos.	99
III.5	Mapa evidenciando as unidades geológicas do Triásico ao Jurássico, com a localização dos pontos de amostragem.	100
III.6	Localização de alguns pontos de amostragem na unidade de Arenitos de Sives, do Triásico superior.	101
III.7	Cristais de gesso no nível de Argilas de S. Bartolomeu de Messines.	102
III.8	Alguns locais de amostragem na unidade de Pelitos, calcários e evaporitos de Silves, da transição Triásico-Hetangiano, no Algarve Oriental e Central.	103
III.9	Alguns locais de amostragem na unidade de Pelitos, calcários e evaporitos de Silves, da transição Triásico-Hetangiano, no Algarve Central e Ocidental.	104
III.10	Locais de amostragem do Complexo Vulcano-Sedimentar do Hetangiano, em Santa Catarina da Fonte do Bispo.	105
III.11	Locais de amostragem do Complexo Vulcano-Sedimentar do Hetangiano, no Algarve Ocidental.	106
III.12	Fotos de alguns locais de amostragem do Jurássico.	108
III.13	Mapa evidenciando a localização das manchas cretácicas, com indicação dos pontos de amostragem.	109
III.14	Fotos de alguns locais de amostragem do Cretácico inferior (Berriasiano) na unidade detrítica (Formação de Sobral), no Algarve Central.	110
III.15	Locais de recolha de amostras na mancha cretácica do sector de S. João da Venda (Algarve Oriental), pertencentes à unidade detrítica de arenitos e argilas de fácies <i>wealdien</i> , do Barremiano.	111
III.16	Alguns locais de recolha de amostras nas manchas cretácicas do Algarve Oriental, pertencentes à unidade detrítica de Arenitos e argilas de fácies <i>wealdien</i> , do Barremiano.	112
III.17	Sucessão de margas multicolores da Formação de Luz, na Praia da Luz (Lagos), de idade Aptiano (Cretácico inferior).	113
III.18	Mapa evidenciando a localização das manchas cenozóicas, com indicação dos pontos de amostragem.	114
III.19	Fotos de alguns locais de recolha de amostras do Neogénico.	114
III.20	Fotos de alguns locais de recolha de amostras do Neogénico (continuação).	115
III.21	Esquema simplificado representativo do procedimento laboratorial a que as amostras naturais foram sujeitas.	120

III.22	Algumas etapas do procedimento laboratorial para difracção de raios X no ITN.	124
III.23	Detector Ge(Li) no laboratório de Espectrometria de radiação gama no ITN.	137
III.24	Preparação de amostras para irradiação.	138
III.25	Leitura da temperatura numa curva termogravimétrica.	143

CAPÍTULO IV

IV.1	Diagramas ternários classificativos dos sedimentos finos, de Shepard (1954) e de Winkler (1954).	149
IV.2	Granulometria das amostras do Carbonífero, das unidades de Mira e Brejeira.	151
IV.3	Granulometria das amostras do Triásico, unidades de Arenitos de Silves e de Argilas de S. Bartolomeu de Messines.	152
IV.4	Granulometria das amostras da transição Triásico-Jurássico, unidade de Pelitos, calcários e evaporitos de Silves.	153
IV.5	Granulometria das amostras do Hetangiano, do Complexo vulcano-sedimentar.	155
IV.6	Granulometria das amostras do Jurássico médio e superior, unidades de calcários e margas da Praia da Mareta, de Peral e de Telheiro.	156
IV.7	Granulometria das amostras do Cretácico inferior.	157
IV.8	Curvas granulométricas da fracção < 63 µm e quadro com os valores correspondentes da mediana para as unidades cretácicas.	158
IV.9	Granulometria das amostras do Cenozóico.	159
IV.10	Curvas granulométricas da fracção < 63 µm e quadro com os valores correspondentes da mediana para as unidades cenozóicas.	160
IV.11	Variações na mineralogia de rocha total e da fracção < 2 µm das amostras das unidades carboníferas.	163
IV.12	Índice de Kübler (IK) versus razão I(002)/I(001) das ilites do Carbonífero.	164
IV.13	Difractogramas correspondentes aos agregados orientados da fracção < 2 µm do xisto argilificado BSJc2, após sujeito a vários tratamentos.	165
IV.14	Variações na mineralogia de rocha total e da fracção < 2 µm das amostras do Triásico superior.	166
IV.15	Comparação entre argilito (FS4) e argila (FS6) de dois níveis contíguos do mesmo afloramento, da unidade de Arenitos de Silves.	166
IV.16	Índice de Kübler (IK) versus razão I(002)/I(001) das ilites do Triásico (unidade de Arenitos de Silves).	167
IV.17	Variações na mineralogia de rocha total e da fracção < 2 µm das amostras da transição Triásico – Jurássico (Hetangiano).	168
IV.18	DRX ao natural (Nat) e glicolado (EG) da amostra VA1, mostrando a superestrutura do interstratificado regular de clorite-esmectite.	169
IV.19	DRX ao natural (Nat), glicolado (EG) e aquecido (550 °C) da amostra Tor1, mostrando a possível existência de sepiolite.	169
IV.20	Índice de Kübler (IK) versus razão I(002)/I(001) das ilites da transição Triásico-Jurássico (Hetangiano).	170
IV.21	DRX natural da amostra VBoi2 mostrando as reflexões típicas da clorite.	170
IV.22	Variações na mineralogia de rocha total e da fracção < 2 µm das amostras do Jurássico inicial (Hetangiano).	172
IV.23	DRX ao natural (Nat), glicolado (EG) e aquecido (500 °C) da amostra Tor2, mostrando a existência de paligorskite (Pa).	173
IV.24	DRX não orientado da fracção < 2 µm da amostra VBoi3 utilizando-se condições	174

	analíticas apropriadas para o estudo da reflexão 060 da esmectite.	
IV. 25	Variações na mineralogia de rocha total e da fracção < 2 µm das amostras do Jurássico médio (Galoviano e Batoniano) e do Jurássico superior (Oxfordiano).	175
IV. 26	Índice de Kübler (IK) versus razão I(002)/I(001) das ilites do Jurássico médio e superior.	175
IV. 27	Variações na mineralogia de rocha total e da fracção < 2 µm das amostras do Cretácico inferior.	177
IV. 28	Índice de Kübler (IK) versus razão I(002)/I(001) das ilites do Cretácico inferior.	178
IV. 29	Variações na mineralogia de rocha total e da fracção < 2 µm das amostras do Cenozóico.	179
IV. 30	Índice de Kübler (IK) versus razão I(002)/I(001) das ilites do Cenozóico.	180
IV. 31	Quadro síntese da mineralogia dos níveis argilosos passíveis de utilização como matéria prima para cerâmica de diferentes unidades e idades.	183
IV. 32	Diagrama mostrando os principais processos que controlam a composição química das rochas sedimentares e dos sedimentos.	206
IV. 33	Quadro de partida da análise multivariada.	215
IV. 34	Representação esquemática dos eixos factoriais principais em ACP.	217
IV. 35	<i>Scree plot</i> , mostrando o ponto de inflexão da curva, a partir do qual os eixos podem ser descartados	219
IV. 36	Interpretação da ACP em R^2 .	220
IV. 37	Diagramas de variação de elementos maiores para os vários grupos considerados e para o NASC.	225
IV. 38	Diagramas de variação de elementos traço HFS e/ou imóveis para os vários grupos considerados e para o NASC.	226
IV. 39	Diagramas de variação de elementos traço LIL e/ou móveis para os vários grupos considerados e para o NASC.	227
IV. 40	Diagramas de variação de elementos das terras raras (TR) para os vários grupos considerados e para o NASC.	228
IV. 41	Matriz de correlação usando o coeficiente de Spearman.	229
IV. 42	Diagrama triangular $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(CaO+MgO)}$ para as argilas e materiais argilosos estudados.	231
IV. 43	Diagrama bivariante do CaO versus (CaO+MgO).	232
IV. 44	Diagramas bivariantes: ❶ (CaO+MgO) versus P.R.; ❷ Al_2O_3 versus P.R.	233
IV. 45	Diagrama binário de Al_2O_3 versus TiO_2 .	234
IV. 46	Diagrama triangular dos feldspatos (A-CN-K), mostrando, em escala vertical, o Índice Químico de Alteração (IQA).	235
IV. 47	Diagramas binários entre razões de elementos incompatíveis / compatíveis, denunciando o carácter félsico / máfico das áreas-fonte dos sedimentos.	240
IV. 48	Diagrama binário Zr/Sc versus Th/Sc.	241
IV. 49	Diagramas binários das razões Th/Sc versus La/Sc para os vários grupos de amostras considerados.	242
IV. 50	Padrões de terras raras (TR) normalizadas para os condritos e para o NASC, das unidades do Carbonífero, Triásico e da transição Triásico-Hetangiano.	244
IV. 51	Padrões de terras raras (TR) normalizadas para os condritos e para o NASC, das unidades do Hetangiano, Jurássico médio e superior e Cretácico (Berriasiano).	245

IV.52	Padrões de terras raras (TR) normalizadas para os condritos e para o NASC, das unidades do Cretácico (Barremiano e Aptiano), do Miocénico-Paleogénico e do Pliocénico.	246
IV.53	Padrões de terras raras (TR) normalizadas para os condritos e para o NASC, das unidades do Quaternário.	247
IV.54	Diagramas binários de razões entre terras raras: ① Eu/Eu^* versus $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$; ② Eu/Eu^* versus Ce/Ce^* .	249
IV.55	Análise em Componentes Principais (ACP) no subespaço R^n , considerando todas as variáveis activas.	253
IV.56	Análise grupal das variáveis usando o coeficiente de correlação de Pearson e o método de agrupamento UPGMA (<i>Unweight pair-group averages</i>).	253
IV.57	Análise em Componentes Principais (ACP) no sub-espaço R^p , considerando todas as variáveis activas.	255
IV.58	Análise em Componentes Principais (ACP) (factores 1 e 2) após normalização para o Sc.	259
IV.59	Análise em Componentes Principais (ACP) (factores 1 e 3) após normalização para o Sc.	260
IV.60	Fenograma de classificação das amostras depois da normalização pelo Sc. Utilizou-se o método UPMGA e a distância euclidiana como medida de similitude.	262
IV.61	Fenograma de classificação das variáveis depois da normalização pelo Sc. Utilizou-se o método UPMGA e o coeficiente de correlação de Pearson.	263
IV.62	Fenograma de classificação das amostras depois da normalização pelo Sc. Utilizou-se o método UPMGA e o coeficiente de correlação de Pearson.	264

CAPÍTULO V

V.1	Representação esquemática da composição das piroxenas no sistema $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$.	271
V.2	Composição das olivinas no sistema $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$.	272
V.3	DRX da amostra BSJc1 ao natural e cozida a temperaturas entre 300 e 1200 °C.	278
V.4	Transformações mineralógicas da amostra BSJc1 com aquecimento progressivo.	279
V.5	Análise térmica da amostra BSJc1.	280
V.6	DRX da amostra Al2 ao natural e cozida a temperaturas entre 300 e 1100 °C.	281
V.7	Transformações mineralógicas da amostra Al2 com aquecimento progressivo.	282
V.8	Análise térmica da amostra Al2.	283
V.9	DRX da amostra FS6 natural e cozida a temperaturas entre 300 e 1100 °C.	284
V.10	Transformações mineralógicas da amostra FS6 com aquecimento progressivo.	284
V.11	Análise térmica da amostra FS6.	286
V.12	DRX da amostra FS5 natural e cozida a temperaturas entre 300 e 1100 °C.	288
V.13	Transformações mineralógicas na amostra FS5 com aquecimento progressivo.	288
V.14	Identificação dos picos de reflexão do DRX a 1000°C da amostra FS5.	289
V.15	Análise térmica da amostra FS5.	290
V.16	Imagens de MEV obtidas numa fractura da amostra FS5 aquecida a 1000 °C.	291
V.17	Imagens de MEV numa superfície polida da amostra FS5 aquecida a 1000 °C.	292
V.18	DRX da amostra Es2 natural e cozida a temperaturas entre 300 e 1100 °C.	294
V.19	Transformações mineralógicas na amostra Es2 com aquecimento progressivo.	294

V. 20	Análise térmica da amostra Es2.	295
V. 21	DRX da amostra BSJ1 natural e cozida a temperaturas entre 300 e 1100 °C	296
V. 22	Transformações mineralógicas da amostra BSJ1 com aquecimento progressivo.	297
V. 23	Análise térmica da amostra BSJ1.	298
V. 24	Textura da amostra BSJ1 à temperatura de 1100 °C. Imagens de MEV.	299
V. 25	DRX da amostra SC2 natural e cozida a temperaturas entre 300 e 1100 °C.	300
V. 26	Transformações mineralógicas na amostra SC2 com aquecimento progressivo.	300
V. 27	Análise térmica da amostra SC2.	302
V. 28	DRX da amostra Te2 natural e cozida a temperaturas entre 300 e 1100 °C.	303
V. 29	Transformações mineralógicas da amostra Te2 com aquecimento progressivo.	303
V. 30	Identificação dos picos de reflexão do DRX a 1000 °C da amostra Te2.	304
V. 31	Imagens de MEV em electrões secundários (ES) da amostra Te2 aquecida a 1000 °C.	306
V. 32	Imagens de MEV em ES, obtidas numa superfície de fractura fresca da amostra Te2 natural e aquecida a 1000 °C.	307
V. 33	Imagem de MEV em electrões retrodifundidos, da amostra Te2 aquecida a 1000 °C.	307
V. 34	Análise térmica da amostra Te2.	308
V. 35	DRX da amostra Sg1 natural e cozida a temperaturas entre 300 e 1100 °C	310
V. 36	Transformações mineralógicas na amostra Sg1 com aquecimento progressivo.	310
V. 37	Análise térmica da amostra Sg1.	311
V. 38	DRX da amostra Va2 natural e cozida a temperaturas entre 300 e 1200 °C.	314
V. 39	Transformações mineralógicas na amostra Va2 com aquecimento progressivo.	314
V. 40	Identificação dos picos de reflexão do DRX a 1200 °C da amostra Va2.	315
V. 41	Análise térmica da amostra Va2.	316
V. 42	DRX da amostra Va4 natural e cozida temperaturas entre 300 e 1200 °C.	317
V. 43	Transformações mineralógicas na amostra Va4 com aquecimento progressivo.	317
V. 44	Análise térmica da amostra Va4.	318
V. 45	DRX da amostra PA2 natural e cozida a temperaturas entre 300 e 1200 °C.	320
V. 46	Transformações mineralógicas na amostra PA2 com aquecimento progressivo.	320
V. 47	Análise térmica da amostra PA2.	321
V. 48	DRX da amostra Ba3 natural e cozida a temperaturas entre 300 e 1200 °C.	323
V. 49	Transformações mineralógicas na amostra Ba3 com aquecimento progressivo.	323
V. 50	Análise térmica da amostra Ba3.	324
V. 51	Composição química das matérias primas expressa nos sistemas $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO}$.	326
V. 52	Síntese das transformações mineralógicas ocorridas em argilas e materiais argilosos não carbonatados.	328
V. 53	Síntese das transformações mineralógicas ocorridas em argilas e materiais argilosos ricos em calcite.	330
V. 54	Síntese das transformações mineralógicas ocorridas em argilas e materiais argilosos ricos em dolomite.	334
V. 55	Síntese das transformações mineralógicas ocorridas em argilas e materiais argilosos com dolomite e calcite em proporções variadas.	335

V. 56	Comparação dos DRX, a várias temperaturas, de três amostras (FS5, Es2 e PA2).	339
V. 57	Variação da perda ao rubro (P.R.) com a temperatura em várias amostras.	347
V. 58	Gráfico de barras com valores normalizados para o material argiloso Te2 no estado natural.	348
V. 59	Gráficos mostrando a variação composicional, em elementos maiores, nas argilas naturais e aquecidas a diferentes temperaturas.	349
V. 60	Gráficos mostrando a variação composicional em elementos traço nas argilas naturais e aquecidas a diferentes temperaturas.	350
V. 61	(Continuação).	351
V. 62	Gráfico mostrando a variação do Ga com a temperatura, nas várias amostras analisadas.	353
V. 63	Comparação da variação da concentração em dois elementos (Zn e Br) de ponto de ebulição mais baixo do que a temperatura máxima de aquecimento.	354
V. 64	Variação da concentração do Br em duas amostras, uma bastante carbonatada (Te2) e outra sem carbonatos (Va2).	354

ÍNDICE DE QUADROS

QUADRO	LEGENDA	PÁG.
CAPÍTULO I		
I.1	Quadro síntese das transformações térmicas sofridas pelos minerais durante o aquecimento conducente à formação de um corpo cerâmico, quando a argila inicial não é carbonatada.	26
CAPÍTULO III		
III.1	Variação das condições de difracção de raios X consoante o material a analisar e o objectivo. Condições utilizadas no X' Pert do Instituto Tecnológico e Nuclear.	128
III.2	Picos característicos e poderes reflectores utilizados na semiquantificação dos minerais, considerando, quer os agregados em pó de rocha total, quer os agregados orientados da fracção < 2 µm.	130
III.3	Critérios para o estabelecimento do grau de cristalinidade da ilite pelo índice de Kübler. De acordo com Rocha (1993).	133
III.4	Limites composicionais para o Índice de Esquevin (1969).	133
III.5	Variação de algumas condições de irradiação ao longo do tempo.	137
CAPÍTULO IV		
IV.1	Abreviaturas usadas para designar os diferentes minerais, quer na análise da mineralogia de rocha total, quer da fracção < 2 µm.	162
IV.2	Intensidades das reflexões da clorite em várias amostras dos Pelitos de Silves.	171
IV.3	Índice de Biscaye (I_B) como estimativa da cristalinidade das esmectites da unidade de Pelitos de Silves.	171
IV.4	Índice de Biscaye (I_B) para as esmectites do Complexo vulcano-sedimentar.	174

IV.5	Índice de Biscaye (I_B) para as esmectites do Jurássico médio e superior.	176
IV.6	Índice de Biscaye (I_B) para as esmectites do Neogénico.	180
IV.7	Síntese das associações mineralógicas (total e fracção argilosa) dos principais níveis argilosos do Algarve.	182
IV.8	Classificação dos elementos traço segundo vários aspectos.	207
IV.9	Características dos eixos factoriais retidos em ACP.	251
IV.10	Coordenadas das variáveis em ACP.	252
IV.11	Características dos eixos factoriais retidos em ACP após normalização para o Sc e considerando algumas variáveis suplementares.	258
IV.12	Coordenadas das variáveis em ACP após normalização para o Sc.	258

CAPÍTULO V

V.1	Lista dos minerais neoformados, abreviaturas usadas, suas fórmulas químicas e valores $d(\text{\AA})$ da reflexão principal em DRX.	268
V.2	Seleção de valores anómalos por razões média/valor anómalo superiores a 1.4.	348
V.3	Pontos de ebulição dos elementos analisados	352

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE	PÁG.
JÚRI	V
AGRADECIMENTOS	VII
RESUMO	IX
ABSTRACT	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE QUADROS	XXI
ÍNDICE GERAL	XXIII
 CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	 1
I.1 OBJECTIVOS E ESTRUTURA GERAL DO TRABALHO	1
I.2 ARQUEOMETRIA	6
I.3 DA ARGILA À CERÂMICA	10
I.3.1 MATÉRIAS PRIMAS	10
I.3.2 TRANSFORMAÇÕES PELA ACÇÃO DA TEMPERATURA	14
I.3.2.1 MINERAIS ARGILOSOS	19
I.3.2.2 OXI-HIDRÓXIDOS DE FERRO	22
I.3.2.3 MATÉRIA ORGÂNICA	23
I.3.2.4 QUARTZO	23
I.3.2.5 FELDSPATO	24
I.3.2.6 CALCITE (E DOLOMITE)	24
I.3.2.7 SAIS	25

CAPÍTULO II. GEOLOGIA	29
II.1 ENQUADRAMENTOS GEOGRÁFICO E GEOMORFOLÓGICO	29
II.2 ENQUADRAMENTOS GEODINÂMICO E TECTÓNICO	33
II.3 ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO	37
II.3.1 TRABALHOS ANTERIORES	37
II.3.2 UNIDADES LITOESTRATIGRÁFICAS	39
II.3.2.1 PALEOZÓICO - MACIÇO ANTIGO	39
II.3.2.1.1 <u>DESCRIÇÃO DE UNIDADES</u>	39
II.3.2.1.1.1 Sector Sudoeste (Antiformas de Bordeira e Aljezur)	39
II.3.2.1.1.2 Faixa Piritosa	42
II.3.2.1.2 <u>PALEOGEOGRAFIA</u>	43
II.3.2.2 MESOZÓICO - ORLA ALGARVIA	44
II.3.2.2.1 <u>DESCRIÇÃO DE UNIDADES DO TRIÁSICO – JURÁSSICO</u>	45
II.3.2.2.1.1 Triásico – Sinemuriano (Jurássico inferior)	45
II.3.2.2.1.2 Jurássico inferior (Pliensbaquiano a Toarciano)	49
II.3.2.2.1.2.1 Sub-bacia Ocidental	50
II.3.2.2.1.2.2 Sub-bacia Oriental	50
II.3.2.2.1.3 Jurássico médio (Aaleniano a Caloviano)	51
II.3.2.2.1.3.1 Sub-bacia Ocidental	51
II.3.2.2.1.3.2 Sub-bacia Oriental	52
II.3.2.2.1.4 Jurássico superior (Oxfordiano a Titoniano)	53
II.3.2.2.1.4.1 Sector a oeste de Algoz (= Sub-bacia Ocidental e Elevação Estrutural de Budens-Lagoa)	53
II.3.2.2.1.4.2 Sector a leste de Algoz (= Sub-bacia Oriental)	54
II.3.2.2.2 <u>PALEOGEOGRAFIA DO TRIÁSICO – JURÁSSICO</u>	55
II.3.2.2.3 <u>DESCRIÇÃO DE UNIDADES DO CRETÁCICO</u>	62
II.3.2.2.3.1 Algarve Ocidental	64
II.3.2.2.3.2 Algarve Central	65
II.3.2.2.3.3 Algarve Oriental	65
II.3.2.2.4 <u>PALEOGEOGRAFIA DO CRETÁCICO</u>	67
II.3.2.3 CENOZÓICO	70
II.3.2.3.1 <u>DESCRIÇÃO DE UNIDADES DO CENOZÓICO</u>	71
II.3.2.3.2 <u>PALEOGEOGRAFIA DO CENOZÓICO</u>	77
II.4 ENQUADRAMENTO DOS DEPÓSITOS ARGILOSOS DO ALGARVE	85
II.4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE DEPÓSITOS ARGILOSOS	85
II.4.2 ARGILAS DO ALGARVE	87
CAPÍTULO III. MATERIAIS E MÉTODOS	93
III.1 MATERIAIS ESTUDADOS	93
III.1.1 DEFINIÇÃO DA AMOSTRAGEM	93
III.1.2 LOCALIZAÇÃO DA AMOSTRAGEM	97
III.1.2.1 CARBONÍFERO	98

III.1.2.2 TRIÁSICO – JURÁSSICO.....	100
III.1.2.3 CRETÁCICO.....	109
III.1.2.4 CENOZÓICO.....	113
III.2 METODOLOGIAS DO TRABALHO LABORATORIAL.....	117
III.2.1 ARGILAS: MATÉRIAS PRIMAS.....	117
III.2.1.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	117
III.2.1.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	119
III.2.1.3 ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	121
III.2.1.3.1 <u>PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</u>	121
III.2.1.3.2 <u>CONDIÇÕES ANALÍTICAS</u>	127
III.2.1.3.3 <u>ABORDAGENS À INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS</u>	129
III.2.1.4 ANÁLISES QUÍMICAS.....	134
III.2.1.4.1 <u>ANÁLISE POR ACTIVAÇÃO NEUTRÓNICA</u>	134
III.2.1.4.2 <u>FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X</u>	138
III.2.1.4.3 <u>FOTOMETRIA DE CHAMA</u>	140
III.2.1.4.4 <u>PERDA AO RUBRO</u>	141
III.2.2 ENSAIOS DE RECONSTITUIÇÃO CERÂMICA.....	141
III.2.2.1 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS-TESTE.....	141
III.2.2.2 ANÁLISE MINERALÓGICA POR DRX.....	142
III.2.2.3 ANÁLISE TÉRMICA.....	143
III.2.2.4 ANÁLISE QUÍMICA.....	145
III.2.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO E MICROANÁLISE DE RAIOS X.....	145
CAPÍTULO IV. ARGILAS: MATÉRIAS PRIMAS. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	147
IV.1 GRANULOMETRIA.....	147
IV.2 MINERALOGIA.....	161
IV.2.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	163
IV.2.1.1 CARBONÍFERO.....	163
IV.2.1.2 TRIÁSICO.....	165
IV.2.1.3 TRIÁSICO – JURÁSSICO (HETANGIANO).....	167
IV.2.1.4 HETANGIANO.....	171
IV.2.1.5 JURÁSSICO MÉDIO-SUPERIOR.....	174
IV.2.1.6 CRETÁCICO.....	176
IV.2.1.7 CENOZÓICO.....	178
IV.2.2 SÍNTESE DOS RESULTADOS.....	181
IV.2.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS: INTERPRETAÇÃO PALEOAMBIENTAL.....	186
IV.2.3.1 MINERAIS ARGILOSOS NO ESTUDO EVOLUTIVO DE BACIAS.....	187
IV.2.3.2 INTERPRETAÇÃO DA MINERALOGIA DAS ARGILAS APLICADA À BACIA ALGARVIA.....	190
IV.2.3.2.1 <u>CARBONÍFERO</u>	191
IV.2.3.2.2 <u>TRIÁSICO</u>	192
IV.2.3.2.3 <u>TRIÁSICO-HETANGIANO</u>	194

IV. 2. 3. 2. 4 <u>HETANGIANO</u>	197
IV. 2. 3. 2. 5 <u>JURÁSSICO MÉDIO-SUPERIOR</u>	199
IV. 2. 3. 2. 6 <u>CRETÁCICO</u>	200
IV. 2. 3. 2. 7 <u>PALEOGÉNICO (?) – MIOCÉNICO</u>	201
IV. 2. 3. 2. 8 <u>PLIOCÉNICO – QUATERNÁRIO</u>	203
IV. 3 GEOQUÍMICA	205
IV. 3. 1 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	205
IV. 3. 1. 1 GEOQUÍMICA SEDIMENTAR	205
IV. 3. 1. 2 ANÁLISE MULTIVARIADA DE DADOS	214
IV. 3. 1. 2. 1 <u>ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)</u>	214
IV. 3. 1. 2. 2 <u>ANÁLISE GRUPAL</u>	220
IV. 3. 2 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	222
IV. 3. 2. 1 ANÁLISE DOS PROCESSOS SEDIMENTARES	222
IV. 3. 2. 1. 1 <u>ELEMENTOS MAIORES</u>	231
IV. 3. 2. 1. 2 <u>ELEMENTOS TRAÇO</u>	239
IV. 3. 2. 2 INDICADORES GEOQUÍMICOS DE DEPÓSITOS ARGILOSOS	250
 CAPÍTULO V. ENSAIOS DE RECONSTITUIÇÃO CERÂMICA. RESULTADOS E DISCUSSÃO	 267
V. 1 MINERALOGIA	267
V. 1. 1 MINERAIS NEOFORMADOS POR ACÇÃO DA TEMPERATURA	267
V. 1. 2 TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS	275
V. 1. 2. 1 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	277
V. 1. 2. 1. 1 <u>CARBONÍFERO</u>	277
V. 1. 2. 1. 2 <u>TRIÁSICO</u>	279
V. 1. 2. 1. 3 <u>TRIÁSICO – JURÁSSICO (HETANGIANO)</u>	292
V. 1. 2. 1. 4 <u>HETANGIANO</u>	298
V. 1. 2. 1. 5 <u>JURÁSSICO MÉDIO-SUPERIOR</u>	301
V. 1. 2. 1. 6 <u>CRETÁCICO</u>	312
V. 1. 2. 1. 7 <u>NEOGÉNICO</u>	319
V. 1. 2. 2 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	325
V. 1. 2. 2. 1 <u>MATÉRIAS PRIMAS SEM CARBONATOS</u>	327
V. 1. 2. 2. 2 <u>MATÉRIAS PRIMAS COM CALCITE</u>	330
V. 1. 2. 2. 3 <u>MATÉRIAS PRIMAS COM DOLOMITE OU DOLOMITE + CALCITE</u>	333
V. 1. 2. 3 SÍNTESE DAS TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS	340
V. 1. 2. 4 INTERESSE DOS RESULTADOS NA COMPARAÇÃO COM CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS	342
V. 2 TRANSFORMAÇÕES GEOQUÍMICAS	346
 CAPÍTULO VI. CONCLUSÕES	 357
VI. 1 MATÉRIAS PRIMAS ARGILOSAS	357

VI. 1. 1 GRANULOMETRIA	359
VI. 1. 2 MINERALOGIA	360
VI. 1. 3 GEOQUÍMICA	362
VI. 2 ENSAIOS DE RECONSTITUIÇÃO CERÂMICA	366
VI. 2. 1 TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS	366
VI. 2. 2 TRANSFORMAÇÕES GEOQUÍMICAS	370
VI. 3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	371
VI. 4 PERSPECTIVAS DE ESTUDOS FUTUROS	372
BIBLIOGRAFIA	375
ANEXOS	401
A-I	403
A-II	408
A-III	413
A-IV	416
A-V	425

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 OBJECTIVOS E ESTRUTURA GERAL DO TRABALHO

O grupo de trabalho “Património Cultural e Ciências” (PCC) do Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) está vocacionado para a investigação científica do património cultural português, nomeadamente na caracterização composicional (química e mineralógica) e datação de contextos e materiais geológicos e arqueológicos.

Tem estabelecido protocolos, serviços e projectos com instituições estatais e privadas nacionais e internacionais. Nesta parceria, cabe ao ITN a aplicação dos métodos nucleares de análise química a artefactos arqueológicos de diversa natureza, cujos resultados constam de uma base de dados em constante actualização, mas com dimensão já bastante significativa. Nesta base de dados, além dos resultados das análises químicas obtidas por activação neutrónica, constam resultados de outros métodos complementares, bem como a caracterização macroscópica, o enquadramento geográfico da amostra e outros dados considerados relevantes. Neste momento, engloba já materiais oriundos de significativa rede de sítios arqueológicos nacionais e mesmo internacionais, particularmente de Espanha.

A análise química de artefactos arqueológicos tem ajudado na resolução de questões que dizem respeito às práticas de manufactura, história da tecnologia, organização de produção e padrões de distribuição de cerâmicas de carácter local ou regional. O estabelecimento destes padrões implica um inventário regional e caracterização dos depósitos de argila (matérias primas) disponíveis. A avaliação da sua composição, especialmente no teor em elementos traço, é particularmente útil no estabelecimento de indicadores geoquímicos discriminantes de depósitos argilosos,

contribuindo significativamente para estudos de proveniência dos materiais usados na manufactura cerâmica.

O Algarve revela-se um local interessante para estudos de proveniência uma vez aí ocorrem diversos sítios arqueológicos de idade romana, com fornos mais ou menos preservados, muitas vezes relacionados com a produção de cerâmica utilitária, como ânforas para armazenamento de produtos, sendo de particular importância para a investigação arqueológica o estabelecimento mais preciso de proveniência das cerâmicas, nomeadamente para o conhecimento das redes de produção e comercialização na antiguidade.

O caso da cerâmica romana comum, sem fim muito nobre, não exige matérias primas de grande qualidade, podendo usar-se para o efeito aquilo que hoje em dia se designa vulgarmente por argilas comuns. O transporte muito prolongado deste tipo de argilas encarece muito o produto final, o que não é exequível quando se pretende fazer peças de baixo valor económico, compatíveis com uma utilização diária e prática. Assim, tal como na actualidade, a exploração destas matérias primas dever-se-á fazer próximo do local onde a matéria prima é trabalhada e se produzem as formas desejadas, bem como do local onde são cozidas de modo a tornarem-se peças duras e resistentes para possibilitarem utilização em fins diversos.

Este trabalho surge da necessidade sentida pelo grupo PCC em proceder a uma inventariação e caracterização de matérias primas eventualmente usadas no fabrico de peças cerâmicas, em regiões-chave de reconhecida produção deste tipo de materiais.

Pelos motivos acima referidos, a inventariação e caracterização de depósitos argilosos do Algarve constitui não só um tema interessante, mas, também necessário para a boa progressão dos trabalhos arqueométricos que têm sido levados a cabo pelo grupo PCC do ITN, sendo um contributo importante igualmente para a resolução de uma série de problemas colocados pela comunidade científica arqueológica. Além disso, e numa perspectiva mais geral, a caracterização mais pormenorizada dos depósitos argilosos do Algarve, de que apenas existem escassos trabalhos e que não referem, por exemplo, as argilas do Complexo Vulcano-Sedimentar, contribui para um maior conhecimento deste recurso mineral não metálico com numerosas aplicações e essencial para a vida diária de cada um de nós, e com importância para a comunidade científica em geral.

A realização do presente estudo só foi possível em colaboração com o Centro de Minerais Industriais e Argilas da Universidade de Aveiro, que foi a instituição acolhedora deste projecto, uma vez que vem sendo desde há vários anos um laboratório de referência em investigações no âmbito da pesquisa, caracterização, processamento, especiação, aplicação e avaliação de matérias primas minerais, em particular argilosas, estudando as suas propriedades fundamentais e tecnológicas com vista a aplicações industriais, nomeadamente na cerâmica, no vidro e nos materiais de construção. Nos últimos anos este centro tem desenvolvido uma linha de investigação

dedicada às cerâmicas antigas, arqueológicas e suas potenciais matérias primas, em colaboração com o Instituto Tecnológico e Nuclear e com outras instituições, de que se destaca o Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (em Coimbra) cuja colaboração neste trabalho de doutoramento foi igualmente imprescindível.

Os principais objectivos delineados para o presente trabalho foram:

1. Inventariação dos principais depósitos argilosos do Algarve de diversas idades, considerando, quer o preenchimento sedimentar da Bacia Algarvia, quer os terrenos carboníferos do Baixo Alentejo envolventes, sobre os quais assenta a bacia. Pretenderam-se identificar as unidades com maior potencial de ocorrência de argilas bem como a sua distribuição geográfica.
2. Caracterização geral de todas as argilas e materiais argilosos (definição destes termos na secção IV.2) colhidos no campo, do ponto de vista mineralógico, geoquímico e granulométrico.
3. Caracterização dos minerais argilosos através do estudo mineralógico da fracção fina ($< 2 \mu\text{m}$) e interpretação paleoambiental.
4. Estudo dos processos sedimentares que conduziram à variabilidade geoquímica intra- e inter-depósitos e estabelecimento de indicadores geoquímicos capazes de discriminar diferentes unidades ou grupos de unidades, recorrendo a técnicas de análise estatística multivariada.
5. Avaliação das transformações químicas e mineralógicas ocorridas em argilas e materiais argilosos de diferente natureza quando sujeitos a aquecimento progressivo em procedimentos laboratoriais de reconstituição cerâmica, e das suas aplicações em estudos de proveniência de cerâmicas arqueológicas.

Em resumo, neste trabalho pretende-se, para além da caracterização granulométrica, química e mineralógica dos materiais argilosos, definir indicadores geoquímicos para os principais níveis argilosos do Algarve, de modo a possibilitar a sua comparação, por análise estatística multivariada, com análises químicas de artefactos cerâmicos, possibilitando a determinação de proveniências. Por outro lado, pretende-se conhecer o comportamento das diferentes matérias primas argilosas em relação à temperatura, nomeadamente os novos minerais que se formam na dependência da composição inicial e da temperatura de aquecimento, o que poderá ajudar a responder à questão arqueométrica da temperatura a que as matérias primas foram cozidas de modo a produzir as características que se observam em dado fragmento cerâmico, o que tem implicações históricas e sociológicas importantes.

Em relação à estrutura do trabalho, inicia-se por este capítulo introdutório (Capítulo I) onde se procura estabelecer a importância da geologia e particularmente da mineralogia e geoquímica das argilas, em estudos de natureza arqueológica com vista à compreensão da história cultural do Homem e das suas sociedades. Efectua-se também uma

descrição do comportamento das argilas durante o processo de cozedura que conduz à transformação das matérias primas argilosas em peças cerâmicas, incluindo considerações sobre as várias fases do processo e sobre as transformações mineralógicas que são esperadas.

Segue-se o capítulo II dedicado ao enquadramento geográfico, geodinâmico e geológico da Região Algarvia. Foi dada bastante ênfase a este capítulo uma vez que não é possível perceber a origem dos depósitos argilosos sem um conhecimento aprofundado da geologia da região, bem como das diversas fases de maior actividade tectónica, com consequente elevação continental ou subsidência da bacia e também das oscilações do nível do mar, que originam variações litológicas das formações sedimentares. Assim, optou-se por fazer sempre uma descrição sumária de todas as unidades geológicas da Região Algarvia que estão definidas em extensa bibliografia, associada a uma interpretação paleoambiental das características litológicas e à evolução geodinâmica da própria bacia. Trata-se, por isso, de um capítulo extenso, uma vez que a área de estudo inicial era bastante vasta, correspondendo ao Distrito de Faro, com cerca de 4000 Km².

O final deste capítulo é dedicado à análise e resumo do “estado da arte” acerca dos conhecimentos existentes sobre os recursos em matéria prima argilosa do Algarve, nomeadamente o tipo de argilas exploradas, a sua localização, idade e características, com referência aos principais trabalhos que focam estes aspectos.

O capítulo seguinte (Capítulo III) é, na primeira parte, dedicado ao enquadramento dos materiais argilosos estudados, com apresentação dos locais de amostragem no mapa geológico à escala 1:500 000, sendo apontadas algumas observações de campo em relação às características dos locais de amostragem e aos níveis argilosos de onde provêm. Na segunda parte refere-se as metodologias de análise e métodos seleccionados para o estudo químico e mineralógico não só dos materiais argilosos naturais, mas também das argilas cozidas a diversas temperaturas. Procura-se dar uma visão abrangente da forma de funcionamento dos vários métodos usados, bem como das condições analíticas em que se efectuaram as análises dos materiais.

A apresentação dos resultados e sua discussão está dividida pelos capítulos IV e V. Ambos se iniciam com uma introdução teórica relacionada com o que em seguida é discutido.

O Capítulo IV diz respeito à caracterização granulométrica, mineralógica e geoquímica da totalidade das amostras de argilas e materiais argilosos recolhidas no Algarve. A análise mineralógica foi efectuada quer à rocha total quer à fracção argilosa e o estudo geoquímico foi dirigido à rocha total. É feita uma interpretação das características observadas em cada uma das secções, mas, sempre que possível, procurou-se relacionar os diversos aspectos da granulometria, mineralogia e geoquímica.

O Capítulo V é dedicado aos resultados obtidos pelos ensaios de reconstituição cerâmica, através da análise das transformações mineralógicas e químicas motivadas pelo aquecimento dos materiais argilosos, associando essas transformações não só à composição inicial dos materiais, mas também à temperatura a que foram sujeitos. São ainda feitas algumas considerações referentes à aplicação das informações retiradas deste estudo à comparação com a mineralogia e temperatura de cozedura de cerâmicas arqueológicas.

No capítulo final (Capítulo VI) efectua-se uma síntese da discussão dos resultados realizada ao longo do trabalho, bem como as perspectivas de desenvolvimento futuro.

I. 2 ARQUEOMETRIA

O estudo do desenvolvimento cultural humano por parte do arqueólogo exige um conhecimento multidisciplinar em áreas como as ciências ditas exactas, como a física, a química e a matemática. Se ao arqueólogo cabe fundamentalmente o estudo das evidências físicas das sociedades humanas do passado recuperadas através das escavações, o geólogo, fazendo um estudo químico e mineralógico especializado dos materiais pode contribuir para saber com o quê, como, para quê, onde e quando se produziu determinado artefacto, ajudando o arqueólogo na interpretação das capacidades de exploração e transformação das matérias primas para a produção de utensílios na antiguidade, bem como na descrição e na formulação de explicações para o desenvolvimento de culturas.

Os objectos de estudo são artefactos, ou seja, objectos usados, talhados ou manufacturados pelo Homem, com significado histórico-arqueológico, como pontas de setas, ferramentas, utensílios, objectos artísticos, etc. Um tipo particular de artefactos, mais directamente relacionados com este estudo, é o dos cerâmicos, correspondentes a peças de cerâmica de diferentes tipologias e/ou funcionalidades, tais como cerâmica comum, ânforas, talhas e produtos de excepção, cuja matéria prima é de origem geológica, nomeadamente materiais argilosos.

A arqueometria corresponde ao campo multidisciplinar da aplicação de métodos químicos e físicos na investigação de testemunhos arqueológicos e outros documentos associados não só a estudos de arqueologia, mas também a estudos da história de arte. O termo Arqueometria surgiu em 1958, associado à criação da revista *Archaeometry* pelo *Research Laboratory for Archaeology and the History of Art* (Univ. Oxford) onde estão publicados trabalhos de aplicação das ciências ditas exactas na investigação arqueológica.

Os principais métodos físicos e químicos utilizados em arqueometria são os relacionados com técnicas de prospecção, obtenção de cronologias absolutas e análise de artefactos arqueológicos.

Os artefactos cerâmicos encontrados durante a escavação de sítios arqueológicos possuem vários atributos macroscópicos (decoração, cor, forma e função), que aliadas às suas características texturais e composicionais podem constituir indicadores culturais e cronológicos em estudos arqueológicos. Na realidade, a cerâmica pode ser considerada como um meio que arquiva informações acerca da cultura pré-histórica, incluindo local de manufactura, origem da matéria prima, método de produção e comercialização.

Um aspecto da manufactura cerâmica que tem recebido especial atenção é a estimativa da temperatura de aquecimento dos corpos cerâmicos. As temperaturas de cozedura são muito usadas em investigações arqueométricas para determinar atributos tecnológicos de fragmentos históricos e para deduzir alguns dos aspectos do material de um dado período histórico. Os métodos correntes usados em arqueometria baseiam-se principalmente na presença de minerais particulares detectados em investigações de

difracção de raios X (DRX). O aparecimento de uma associação de fases minerais de aquecimento particular está relacionado com a temperatura atingida no forno. Em especial a reacção envolvendo gelenite, quartzo, volastonite e anortite ($Ge + 2Qz \rightarrow Vo + An$) é considerada como sendo diagnosticante da obtenção de temperaturas particulares durante o aquecimento (Duminuco, 1998). A volastonite e a anortite são estáveis nos fragmentos cerâmicos para temperaturas que excedem os 950 °C (Peters & Iberg, 1978).

Para tentar resolver a questão da temperatura de aquecimento têm sido utilizados outros procedimentos bem como abordagens analíticas. Por exemplo, o estudo de propriedades físicas, como a cor e a porosidade, uma vez que estas características registam a temperatura máxima a que as matérias primas foram aquecidas (Rice, 1987). Outros métodos incluem o estudo da composição química por Mössbauer que é especialmente útil na análise das modificações da razão Fe_2O_3/FeO com o aquecimento, bem como o estudo das transformações de fases minerais através de outras técnicas como a microscopia de varrimento ou a análise térmica. A aplicação desta técnica a algumas amostras deste estudo já está em curso, embora os resultados ainda não sejam apresentados nesta tese.

Outra área da arqueometria que tem tido particular interesse é a análise de materiais arqueológicos para determinar a proveniência dos artefactos cerâmicos antigos e das respectivas tecnologias de fabrico, visto estarem directamente relacionadas com as matérias primas utilizadas e com os processos de manufactura. Este tipo de estudo tem em vista a caracterização química e mineralógica dos artefactos para posterior comparação e identificação da natureza das matérias primas utilizadas na sua manufactura e, se possível, das formações geológicas donde foram extraídas e da sua localização geográfica (Taylor *et al.*, 1997; Hein *et al.*, 2004; Prudêncio *et al.*, 2006). Outro tipo de estudo refere-se aos processos e técnicas de manufactura conducentes à composição química actual dos artefactos, considerando possíveis modificações composicionais durante a sua manufactura e uso, ou por fenómenos pós-deposicionais (Prudêncio *et al.*, 2005; Buxeda i Garrigós, 1999).

Este tipo de estudos, complementares à caracterização arqueológica dos testemunhos do passado, visa o conhecimento dos locais de produção de determinados tipos de cerâmica, tornando-se fundamentais quando não existem evidências arqueológicas da existência de fornos indicativos de um local de produção. Nestas circunstâncias é bastante importante a caracterização geoquímica e mineralógica dos materiais argilosos locais e regionais potencialmente utilizados pelos oleiros de determinado sítio arqueológico. Em última análise estes estudos permitem inferir da capacidade e/ou evolução tecnológica ocorrida em certo intervalo de tempo, contribuindo para o conhecimento da evolução do Homem no que se refere à selecção e utilização dos recursos geológicos não metálicos e das estratégias da sua exploração e tratamento ao longo dos tempos. Podem ainda eventualmente permitir a resolução de questões relacionadas com a história da tecnologia, organização da produção, relações funcionais entre combinações de recursos de manufactura e padrões de distribuição de cerâmicas, de carácter local,

regional ou extra-regional e reconstrução de redes de troca ou comércio (Maniatis & Tite, 1981; Prudêncio *et al.*, 1999; Martineau *et al.*, 2007).

Nos estudos de proveniência pretende-se encontrar a fonte geográfica do material através da caracterização química e mineralógica dos artefactos cerâmicos e das prováveis matérias primas, baseando-se na assumpção de que as diferenças composicionais entre fontes de argila distintas podem ser reconhecidas analiticamente e que essas variações são maiores entre várias fontes do que na mesma fonte (Bishop *et al.*, 1982; Rice, 1987; Velde & Druc, 1999).

Em termos gerais, a análise de proveniência inicia-se com a caracterização composicional de artefactos de origem desconhecida, com incidência especial para os elementos traço. Os resultados das análises químicas são então sujeitos a transformações estatísticas multivariadas (funções discriminantes, análise grupal, etc) de modo a formar grupos de características semelhantes.

Na comparação de artefactos de origem desconhecida com argilas, a abordagem estatística de variáveis químicas e/ou mineralógicas poderá permitir identificar a região geográfica fonte das matérias primas e como elas são usadas. Quando a comparação é feita com materiais arqueológicos de *workshops*, que constituem grupos de referência em que a sua origem de manufactura é conhecida, a análise permite agrupar as cerâmicas desconhecidas com as conhecidas, mas geralmente não revela padrões de uso de recursos dentro e entre unidades de produção (Rice, 1987).

Na manufactura de cerâmicas muitos factores complicam a relação entre a composição da fonte argilosa e o produto cerâmico final (Bishop *et al.*, 1982), podendo variar grandemente do ponto de vista composicional mesmo que provenientes da mesma fonte. Desta forma, os esforços para relacionar as cerâmicas (mesmo as de textura fina, sem adição de têmpera, mas onde pode até ter havido depuração da matéria prima original) com um depósito argiloso específico apenas através da composição química são, muitas vezes, infrutíferos, particularmente no caso de comparação com formações sedimentares (e não de origem residual onde a área-fonte está identificada). Tal verifica-se porque a pasta argilosa sofre várias etapas até se transformar em cerâmica, incluindo selecção de argila ou mistura de diferentes argilas, adição de têmpera, depuração e aquecimento, o que pode distorcer a relação argila/cerâmica, bem como a assunção de que as variações entre fontes diferentes são maiores que numa fonte em particular, mesmo após a adição de têmpera. No entanto, com estudos detalhados de inventariação e caracterização de matérias primas consegue-se, muitas vezes, estabelecer boas correlações entre cerâmicas e matérias primas utilizadas a nível local / regional, contribuindo para o estabelecimento de proveniências e estratégias de exploração de recursos e graus de trocas / comércio para as comunidades em estudo (Dias *et al.*, 2001; Dias *et al.*, 2002; Dias *et al.*, 2003; Dias *et al.*, 2003; Dias & Prudêncio, 2006; Prudêncio *et al.*, 2006; Dias *et al.*, in press).

Entre as muitas técnicas de análise química de testemunhos arqueológicos e respectivas matérias primas, a análise por activação com neutrões (AAN) é um dos métodos mais utilizados e apropriados por permitir a determinação simultânea de grande número de elementos vestigiais com boa precisão e exactidão, necessitando apenas de quantidades mínimas de amostra.

O estabelecimento de considerações sobre a proveniência de materiais a partir das concentrações de elementos traço, baseia-se no facto de se reconhecer que as suas concentrações em certos materiais são características da origem do material (Op De Beeck, 1977; Widemann, 1980; Bruin & Wijk, 1988). No entanto, as considerações baseadas na composição química requerem precauções porque alguns elementos podem fornecer informações erróneas. Por exemplo, os teores de certos elementos podem sofrer modificações pós-deposicionais, como é o caso da deposição de Ca nos poros da cerâmica quando esta é saturada com água subterrânea (Bishop *et al.*, 1982), ou da lixiviação de elementos como o Na, K, Mg, entre outros. Por outro lado, durante o processo de cozedura a alta temperatura pode ocorrer volatilização, o que tem pelo menos efeito considerável na diminuição da concentração do bromo Cogswell *et al.*, 1996; Prudêncio *et al.*, 2005).

I.3 DA ARGILA À CERÂMICA

Neste ponto pretendem-se abordar os aspectos mais relevantes das transformações que ocorrem nas matérias primas argilosas utilizadas na produção de cerâmicas durante o processo de cozedura, sobretudo no que respeita às transformações mineralógicas, químicas e físicas nas várias etapas.

I.3.1 MATÉRIAS PRIMAS

O termo argila pode ser empregue com significados distintos consoante o contexto em que é expresso. Em geologia as argilas correspondem a depósitos compostos maioritariamente por minerais argilosos (filossilicatos de dimensão inferior a 2 μm), englobando certa quantidade de minerais não argilosos. O mesmo termo serve para um oleiro ou em arqueologia para se identificar o material plástico que constitui a base da pasta que pode ser trabalhada para se obter a forma pretendida. Embora a presença de determinado mineral não fosse, no passado, critério para a escolha do material como matéria prima, eram-no com certeza algumas propriedades motivadas pela composição mineralógica, como a plasticidade, a contracção, a resistência térmica, etc.

De acordo com o princípio de menores custos, um centro de produção de cerâmica localiza-se preferencialmente na região onde existe a matéria prima argilosa necessária para o seu fabrico, bem como a têmpera e o combustível para a cozedura. A distância à fonte de material acarreta custos elevados que só são compensatórios quando as exigências comerciais levam à procura de materiais de melhor qualidade para o fabrico de produtos mais nobres e portanto, com valor acrescentado. Sendo este princípio válido para a actualidade, sê-lo-ia certamente também no passado.

Embora na antiguidade os oleiros possuíssem conhecimentos para modificar e melhorar a qualidade dos materiais, na sua grande maioria utilizavam como fonte de matéria prima os materiais argilosos que estavam facilmente disponíveis, ou seja, à superfície. Seriam assim provavelmente materiais impuros do ponto de vista mineralógico e granulométrico, contendo grande variedade de substâncias para além dos minerais argilosos, bem como partículas de tamanhos variados.

A utilização do material tal como era recolhido exigia a selecção de locais onde houvesse argila mole disponível como, por exemplo, os materiais acumulados na base de vertentes resultantes de meteorização, solos argilosos, argilas residuais provenientes de forte alteração de produtos vulcânicos, ou outros sedimentos não consolidados. As rochas ricas em argila que foram sujeitas a enterramento por longos períodos de tempo e eventualmente comprimidas (argilitos), não constituem normalmente a primeira escolha dos oleiros mas podem ser usadas se moídas e molhadas.

Quando existem evidências arqueológicas de actividade oleira num determinado local é provável que os antigos oleiros tenham explorado níveis argilosos existentes nas proximidades. Por outro lado, a utilização de determinado depósito de argila por oleiros actuais, indica que essa argila é trabalhável e que poderá ter sido igualmente explorada na antiguidade. Deste modo, a amostragem de argilas para a identificação do depósito utilizado para a produção de determinados artefactos cerâmicos, deverá ser efectuada não só em níveis argilosos localizados perto dos pressupostos locais de produção, mas também nos depósitos explorados na actualidade.

No entanto, a identificação do depósito argiloso utilizado no fabrico de um dado tipo de cerâmica é difícil, pois uma boa correlação entre os dois materiais só é possível em condições especiais. Alguns factores podem dificultar a identificação da matéria prima (Maggetti, 1981; Prudêncio, 1987; Velde & Druc, 1999; Kilikoglou *et al.*, 1983):

1. Existência de numerosos depósitos de argila na região circundante à estação arqueológica
2. A argila ter sido sujeita a modificações por separação das fracções grosseiras
3. Ter sido utilizada uma mistura de diferentes argilas
4. Ter sido adicionada têmpera, dificilmente distinguível do material não plástico da argila que tivesse conduzido a uma modificação na composição
5. Acabamento da cerâmica, por exemplo, o vidrado pode alterar a composição da pasta, por fenómenos de difusão
6. Grau de homogeneidade do depósito de argila
7. A temperatura de cozedura ter sido muito elevada

Do ponto de vista composicional e textural as matérias primas podem ser muito diferentes, exibindo propriedades e comportamentos distintos durante o processo de produção cerâmica. Podem considerar-se essencialmente 3 tipos de componentes: os minerais argilosos (filossilicatos), minerais não plásticos (como o quartzo e o feldspato) e outros componentes acessórios (impurezas) mas que podem alterar as propriedades do material, como os carbonatos, sulfuretos, sulfatos, matéria orgânica, sais, entre outros.

Para além da composição mineralógica, a história de formação do depósito argiloso pode levar a grandes variações na granulometria. Em geral as argilas residuais resultantes da meteorização de rochas são mais grosseiras e mal calibradas do que as argilas sedimentares. Estas são geralmente mais plásticas requerendo a adição de têmpera para poderem ser utilizadas. Desta forma as argilas originais podem ser finas ou mais grosseiras, com diferente mineralogia, capacidade de absorção de água e cor quando aquecidas. A sua plasticidade, a forma como reagem ao stress da secagem e aquecimento, torna-as mais ou menos apropriadas para a produção cerâmica. O tipo, quantidade, granulometria, angulosidade das inclusões ajudam na distinção de diferentes

tipos e origens, dando indicações acerca da produção cerâmica, recursos usados e a origem geológica da matéria prima.

O melhoramento da argila original vai depender da sua qualidade e da função que se pretende dar à peça cerâmica, podendo ser feito através da adição de têmpera ou de agentes fundentes, de decantação, de moagem, etc.

Os principais constituintes das matérias primas são obviamente os minerais argilosos que são filossilicatos hidratados com hábito cristalino em folha ou alongado, que permitem a existência de grandes áreas hidrofílicas não compensadas. Esta característica aliada à grande capacidade de troca catiónica favorece a capacidade de absorção/adsorção e, conseqüentemente, a retenção de grandes quantidades de água.

A água existente nos minerais argilosos pode ser de vários tipos:

- Água livre, correspondente à que ocupa os canais existentes ao longo da estrutura e que não está quimicamente atraída ou fixada nas argilas (Velde & Druc, 1999). Funciona como um lubrificante e pode ser facilmente removida
- Água adsorvida ou higroscópica, correspondente à água que ocorre na superfície das partículas e estão a elas ligada por efeito da tensão superficial (Gomes, 2002)
- Água de ligação (também chamada água zeolítica, água de cristalização ou água de coordenação) correspondente à água que solvata e coordena certos catiões situados nos espaços intercalares ou espaços entre camadas estruturais (Gomes, 2002)
- Água estrutural (também chamada água de constituição ou água hidroxílica) que é a que existe na estrutura dos minerais argilosos através dos grupos OH^- , coordenando catiões da folha octaédrica.

O oleiro trabalha as argilas sedimentares ou os produtos de alteração de rochas, plásticas e finamente granulares, dando-lhes a forma desejada, seguindo-se o seu aquecimento para se obterem corpos duros e inalteráveis, o que exige a eliminação completa da água dos minerais argilosos. Desta forma, os produtos finais podem ser considerados rochas artificiais em que os minerais existentes são os encontrados em rochas ígneas ou metamórficas.

O processo de dar forma ao objecto é um acto criativo que permite adquirir propriedades funcionais e artísticas, geralmente usadas como critério para estabelecer hierarquias no fabrico cerâmico e como base de interpretação da sociedade em cujo contexto a cerâmica foi produzida. O estudo da forma das peças pode mesmo conduzir ao estabelecimento de classificações tipológicas da produção oleira.

Para que o material argiloso possa ser trabalhado pelo oleiro tem que estar no estado plástico ideal, o que depende das proporções de minerais argilosos, água e grãos não plásticos (minerais não argilosos).

As propriedades plásticas das argilas naturais são geralmente demasiado elevadas para permitir a sua modelação e criação de uma forma que se mantenha ao longo do tempo, uma vez que têm tendência para fluir e também porque libertam enormes quantidades de vapor de água durante o aquecimento. Para obviar estes efeitos, diminuindo a plasticidade natural das argilas, é frequente a adição de grãos não plásticos (têmpera), os quais, por possuírem áreas superficiais reduzidas, retêm pouca água nas suas superfícies, limitando a plasticidade excessiva e conferindo rigidez à pasta.

Os elementos utilizados como têmpera podem ser grãos originais da argila ou adicionados pelo oleiro durante o processo de formação da pasta plástica. Os grãos naturais são geralmente o quartzo e os feldspatos provenientes das fracções mais grosseiras (areias e siltes) das matérias primas. Estes grãos naturais também podem ser adicionados posteriormente pelo oleiro que utiliza ainda outros componentes, como fragmentos cerâmicos (*grog*), conchas marinhas, fragmentos de ossos ou matéria vegetal (palha, materiais orgânicos). Uma prática comum é a mistura de vários tipos de argila (mais plásticas e menos plásticas) para formar a pasta, o que funciona como uma forma de temperar e tornar os materiais naturais mais adequados ao processamento cerâmico.

Outra função dos grãos não plásticos é conferir ao corpo cerâmico maior capacidade de calor ou pelo menos uma distribuição mais homogénea, uma vez que a sua forma irregular faz com que a sua disposição não seja afectada pelo trabalho do oleiro, como acontece com os minerais argilosos que tendem a adquirir orientação preferencial quando o material é comprimido. O calor é conduzido muito mais rapidamente ao longo das folhas dos minerais argilosos orientados paralelamente à superfície da peça do que através dela, fazendo diminuir grandemente a condutividade térmica da cerâmica. Esta condutividade dos não plásticos é superior, favorecendo a diminuição dos gradientes térmicos entre as camadas superficiais e internas da peça. Assim, os corpos cerâmicos densos, pouco porosos e com fabric não orientado, conseguido pela adição de têmpera, são bons condutores de calor.

O estudo dos minerais silicatados não plásticos é importante em arqueologia uma vez que são pouco afectados pelo aquecimento, mantendo a sua identidade, o que permite fazer inferências acerca das rochas de onde provêm. Pelo contrário, as argilas tendem a ser completamente transformadas durante o processo de aquecimento, perdendo a sua identidade e formando uma espécie de vidro ou material não estruturado. No entanto, deve-se ter em atenção que a associação de minerais esperada numa rocha não corresponde na maioria das vezes à associação que é encontrada na cerâmica, uma vez que esta pode reflectir características das rochas com origem em ampla área geográfica ou geológica, quando, por exemplo, esse material tiver sido arrancado e transportado por um rio. Assim, na análise de cerâmicas, considera-se que houve transporte importante do material quando ocorrem fragmentos de diversas rochas e que o transporte foi reduzido ou nulo, quando se observa apenas minerais provenientes de um tipo de rocha.

1.3.2 TRANSFORMAÇÕES PELA ACÇÃO DA TEMPERATURA

O aquecimento de argilas é uma das primeiras operações tecnológicas que faz uso da sua propriedade inerente para endurecer sob a acção do calor, um conceito que foi introduzido na própria definição de argila e mineral argiloso (Guggenheim & Martin, 1995). O aquecimento das argilas, se for correctamente conduzido, permite a produção de artefactos extremamente resistentes e duráveis para uso como materiais diários, que por sua vez também reflectem o grau de desenvolvimento tecnológico e cultural das civilizações que os produziram (Murad & Wagner, 1998).

O aquecimento das argilas tanto pode ocorrer naturalmente resultando no metamorfismo, especialmente no de contacto ou no pirometamorfismo, como pode ser induzido artificialmente com o objectivo de manufacturar determinado produto. Variados trabalhos têm referido a estreita relação entre o aquecimento das cerâmicas e os processos naturais que conduzem à petrogénese de rochas metamórficas (Peters & Iberh, 1978; Cultrone *et al.*, 2001). A cerâmica pode assim ser considerada como uma rocha artificial, trabalhada pelo homem, produzida por aquecimento num forno (“metamorfismo industrial”) sendo a sua investigação análoga à das rochas metamórficas. De facto, na cerâmica, os minerais de alta temperatura crescem quer substituindo fases minerais, quer ao longo dos limites entre grãos com composição química contrastante. Estas reacções incompletas permitem decifrar alguns dos aspectos dinâmicos do processo porque relíquias de grãos de têmpera geralmente coexistem com as fases de maior temperatura.

Numerosos estudos, utilizando uma variedade de técnicas, têm-se centrado nas modificações que ocorrem nos minerais argilosos e nas próprias argilas quando estas são sujeitas a aquecimento. Algumas dessas áreas de estudo são apontadas por Murad & Wagner (1995):

- Estudos efectuados em amostras monominerálicas puras com o objectivo de observar as modificações na composição química e/ou na estrutura cristalina com a temperatura.
- Trabalhos em argilas comerciais de mineralogia complexa, com o objectivo de compreender o processo de cozedura de modo a encontrar novas maneiras de melhorar a qualidade do produto final. Esses estudos requerem o conhecimento das reacções térmicas dos componentes individuais e das suas possíveis interacções a temperatura elevada.
- Estudo de amostras de solo e de argila afectadas por processos naturais de aquecimento com o objectivo de determinar as condições (temperatura e ambiente oxidante/redutor) sob as quais ocorreram as transformações.
- Trabalhos em artefactos arqueológicos e possíveis fontes de argila de forma a procurar informações acerca das técnicas usadas pelos antigos oleiros e conceber padrões de disseminação dos artefactos e/ou tecnologia.

O aquecimento progressivo do material argiloso plástico e a sua transformação num objecto sólido e resistente (*firing process*), envolve a destruição de certos minerais e a criação de novas fases, através de modificações físicas, geralmente irreversíveis, do sistema argila/água que ocorre a diferentes temperaturas e diversos tempos. A dureza do produto final obtido depende do tempo de aquecimento e da temperatura a que foi sujeito, o que é ditado pelas necessidades e escolhas do oleiro de modo a fabricar o produto desejado, e do nível de desenvolvimento técnico da sociedade em que o oleiro se insere. Por exemplo os oleiros romanos eram capazes de fazer materiais cerâmicos finos mas geralmente não o faziam porque a função dos objectos de que necessitavam não exigia elevado refinamento dos materiais, de modo que a pobre qualidade de uma cerâmica nem sempre pode ser um parâmetro usado com a perspectiva de caracterizar toda uma sociedade (Velde & Druc, 1999).

O processo de cozedura e a transformação de fases minerais durante a produção de cerâmicas são afectados por diversas variáveis, principalmente a temperatura, o tempo e a composição química. As duas primeiras podem ser variadas independentemente uma da outra e a terceira afecta as relações tempo-temperatura durante o aquecimento (Velde & Druc, 1999). O programa de aquecimento pode ser muito variável bem como os produtos finais. Maiores temperaturas provocam perda de peso mais rápida por remoção de água dos minerais argilosos e portanto, maior modificação estrutural. Períodos de aquecimento muito curtos exigem temperaturas muito elevadas para transformar a pasta argilosa em cerâmica.

A temperatura a que as cerâmicas são aquecidas é uma variável que permite a sua distinção em classes, como *earthware*, *stoneware* e porcelana. Para além da temperatura é muito importante saber o tempo durante o qual a temperatura máxima foi mantida pois depende dela o facto de as reacções se completarem ou não. Tempo e temperatura são, portanto, duas variáveis associadas.

Para além da temperatura e do tempo, a composição mineralógica das pastas tem papel fundamental nas transformações ocorridas, afectando também as variáveis anteriores. Por exemplo, se os materiais originais forem muito refractários, como quando existe abundante caulinite, são necessárias elevadas temperaturas (acima de 1050 °C) para produzir vidro de forma a densificar o material. Se, pelo contrário, existirem na argila agentes fundentes, como o óxido de cálcio, a temperatura de fusão reduz-se bastante. Quanto maior a percentagem de CaO presente, menor é a temperatura a que se consegue produzir líquido, sem cristais de quartzo visíveis, uma vez que estes são destruídos mais facilmente. Da mesma forma, uma composição mais cálcica permite baixar a temperatura de destruição dos minerais argilosos que se verifica a temperaturas mais baixas do que a do quartzo.

Como a variável composição provoca numa cerâmica um desvio nas condições físicas necessárias para modificar a associação de minerais argilosos e grãos não plásticos, o estado de transformação cerâmica não pode ser definido com base numa série específica

de condições tempo-temperatura (Velde & Druc, 1999). A composição do material permite que ocorram a determinada temperatura certas reacções e não outras.

A granulometria da pasta argilosa é também um factor com influência nas transformações ocorridas durante o processo de cozedura. Os depósitos naturais de argila contêm grãos de minerais argilosos e não argilosos de dimensões variáveis, mas quanto mais fina for a granulometria média, menor é a temperatura a que a argila será transformada no mesmo tempo de aquecimento, ou maior é a quantidade de material transformado durante pequenos ciclos de aquecimento.

Outro factor que afecta as transformações é o que resulta dos efeitos de oxidação-redução. Geralmente os sedimentos argilosos naturais contêm ferro e matéria orgânica. Se o aquecimento for efectuado em atmosfera oxidante, a matéria orgânica é queimada e o ferro passa à forma oxidada, de modo que a argila de cores iniciais acinzentadas adquire tons vermelhos-acastanhados. Se o ambiente for redutor ou se for oxidante, mas em que o aquecimento é insuficiente para a transformação completa da pasta no estado oxidado, o ferro ferroso permanece, bem como a cor escura em toda a amostra, no primeiro caso, ou com centro escuro e bordos avermelhados, no segundo caso.

Quando as argilas naturais já são oxidadas e pobres em matéria orgânica, o aquecimento em ambiente oxidante pouco as afecta, mas escurece-as muito se as condições forem redutoras, pelo que muitas vezes formam peças com o interior avermelhado e os bordos escurecidos. As condições atmosféricas podem assim ser facilmente inferidas pela observação da sucessão de cores dos bordos para o interior do fragmento cerâmico.

Em resumo, as variáveis do processo de transformação de argila em cerâmica são a temperatura, o tempo de aquecimento, o tamanho do grão dos minerais que compõem a pasta, a composição mineralógica, a atmosfera de oxidação-redução e os agentes fundentes. Por isso a simples determinação da temperatura de aquecimento não descreve o estado de transformação cerâmica e não pode, só por si, ser utilizada para inferir a tecnologia de produção de determinada peça antiga. É a conjunção das várias variáveis que determina as características e a qualidade do produto final, como a resistência mecânica, porosidade, estabilidade em relação à humidade e produtos químicos, expansão térmica, condutividade térmica, dureza, cor, manifestação de eflorescências, etc.

Para além da influência de todos os factores referidos, também o local onde é efectuado o aquecimento tem influência no produto final. O que permite melhores resultados é o aquecimento realizado em fornos onde o fogo se situa por baixo do material e o calor emitido é mantido sob controlo pelas paredes e pelo tecto do forno. O uso de fornos permite o controlo do ciclo de aquecimento que pode ser constantemente modificado usando diferentes tipos de combustível. Em geral, quanto mais longo for o ciclo de aquecimento, maior controlo se tem sobre a qualidade do produto final. Assim, geralmente, considera-se (Velde & Druc, 1999) que as civilizações antigas avançadas usavam fornos fechados para produzir cerâmicas, em que a taxa de transformação das pastas argilosas é mais lenta e mais consistente. Num forno fechado a temperatura tende a ser mais homogênea, promovendo o mesmo grau de transformação dos objectos.

A cozedura das pastas argilosas conformadas é extremamente importante por conferir propriedades definitivas às peças, através de modificações de volume por libertação de água, de formação de vidro e de transformações de fase.

A velocidade com que a água é libertada dos minerais argilosos e ocorre a transformação de material cristalino para amorfo depende dos factores que governam a velocidade de reacção (cinética). Duminuco (1998) apresenta um estudo detalhado sobre a influência da cinética das reacções no controlo das características e das composições das fases de alta temperatura, através das relações microtexturais entre as associações minerais desenvolvidas durante o aquecimento.

A velocidade das transformações depende do tempo necessário para atingir certa temperatura que, quanto maior for, mais os minerais argilosos podem reagir, bem como do tempo em que a temperatura máxima é mantida, que quanto maior for, maior e mais completa será a reacção. Por outro lado, a velocidade de formação da fase vítrea é tanto mais lenta quanto maior for o tamanho dos grãos argilosos, uma vez que nas partículas maiores a água libertada por difusão das moléculas H_2O do interior para o exterior das partículas tem que percorrer maior caminho para sair da estrutura.

Assim, a taxa de aquecimento e a duração de aquecimento máximo a que o material argiloso é sujeito determinam a sua reacção. A determinação da estabilidade dos minerais em laboratório baseia-se geralmente em taxas de aquecimento de 10 °C/min, que conduzem a um aumento mais rápido da temperatura em relação ao que se passa na maioria dos contextos arqueológicos. O aquecimento a elevadas temperaturas faz alterar rapidamente o peso da pasta argilosa embora não sejam observadas modificações a outros níveis, enquanto o aquecimento a temperaturas muito baixas não provoca alterações de peso mesmo por longos períodos de tempo. A temperaturas intermédias o peso altera-se a diferentes taxas de aquecimento, pelo que, neste caso, o efeito do tempo é muito importante nas perdas de peso dado que condiciona a evolução dos minerais argilosos na pasta cerâmica (Velde & Druc, 1999).

Existe uma equivalência entre tempo e temperatura, podendo-se substituir uma variável pela outra em certa extensão, na medida em que um longo período de aquecimento pode ser equivalente a uma elevada temperatura, transformando as argilas da mesma maneira. Este facto possibilita aos oleiros trabalhar com estas duas variáveis para produzir os mesmos resultados utilizando diferentes métodos de aquecimento, o que se torna num elemento muito importante na interpretação arqueológica.

O processo de fusão que conduz à formação de uma fase vítrea e confere rigidez ao corpo cerâmico pode ser descrito em termos de sinterização e vitrificação. Após a desidroxilação dos minerais argilosos torna-se possível o contacto entre os grãos da pasta e a formação de ligações Si-O-Si entre eles (sinterização no estado sólido). Com o aumento progressivo da temperatura inicia-se o processo de sinterização em fase líquida quando alguns constituintes (como os feldspatos) começam a fundir, formando líquido. Com o avanço do processo, mais sólido se funde levando as partículas a aproximarem-se umas das outras e os poros a tornarem-se menores, originando contracção,

perda de porosidade e densificação do corpo. Esta contracção é reforçada pelas forças de tensão superficial da fase vítrea entre as partículas. A velocidade de densificação depende da solubilidade da fase sólida na fase líquida, da viscosidade da fase líquida e da forma e da distribuição do tamanho das partículas.

Na vitrificação forma-se uma fase vítrea como resultado do aquecimento continuado e da sinterização em fase líquida, tratando-se de um processo de densificação em que a fase vítrea funciona como um aglutinante da pasta, dando origem a um corpo cerâmico duro, resistente e com grande estabilidade. A vitrificação origina maior contracção e perda de porosidade aberta, restando apenas pequenos poros esféricos em cujo interior se desenvolvem forças de tensão superficial que ajudam na densificação da peça. O aumento da temperatura e a presença de inclusões de grãos fundentes não plásticos fazem acelerar o processo de vitrificação, sobretudo se a sua granularidade é fina. A vitrificação, resultante da destruição da estrutura cristalina dos minerais argilosos, inicia-se entre 700–950 °C. No entanto, essa temperatura pode ser variável dependendo do agente de fluxo, da composição da pasta, do ciclo de aquecimento, etc.

A estrutura interna das peças cerâmicas depende do procedimento de produção a que foi sujeita e o seu estudo pode dar grande informação acerca dos tipos de mistura de argila, água e têmpera empregues e das técnicas de manufactura usadas pelo oleiro para produzir um objecto com determinada função. Esse estudo deve ser dirigido ao material sólido acerca do tipo de grãos (cor e forma), quantidade de material não plástico (têmpera), tipo de minerais presentes, relações entre a matriz argilosa e os grãos não argilosos, mas também aos espaços vazios ou poros, que podem ter variada forma, dimensão, distribuição e abundância consoante a sua origem. Os componentes dos materiais cerâmicos constituem impressões digitais de fases sólidas estáveis ou metaestáveis durante o aquecimento, podendo os processos de produção de cerâmicas antigas ser derivados da sua associação.

Os poros primários correspondem aos espaços intersticiais naturais do material argiloso, originados por insuficiente compactação devido a modelação incompleta e a sua presença pode indicar má técnica ou rápida execução.

Os poros secundários podem resultar do vapor de água libertado pelos minerais argilosos durante o aquecimento ou secagem, ou do dióxido de carbono libertado pela destruição da estrutura dos carbonatos (agentes fundentes) pela acção do calor. Geralmente estes poros têm forma irregular e possuem alguma orientação. Quando muito abundantes podem indicar má qualidade do processo de produção cerâmica.

Os poros podem ser acidentais ou introduzidos propositadamente. Se ocorrem isolados são benéficos pois funcionam como isoladores de calor impedindo a sua transmissão através das paredes da peça cerâmica. Pelo contrário, os poros conectados criam permeabilidade e permitem que os fluidos se movimentem, reduzindo a resistência térmica porque a transferência de calor é maior. O estudo das relações entre os poros

(conectados ou isolados) permite, portanto inferir algumas funcionalidades das peças cerâmicas (Velde & Druc, 1999).

A contracção das argilas durante a secagem e aquecimento pode originar a criação de fendas de contracção observáveis em lâmina delgada como poros longos, lineares e aproximadamente paralelos à superfície do corpo cerâmico. Estas fendas também constituem um bom indicador do processo de produção, uma vez que são poros induzidos pelo trabalho com a argila.

A cozedura das pastas cerâmicas é caracterizada por um conjunto complexo de transformações físicas e reacções químicas devido à transformação térmica dos minerais. Essas transformações podem ser identificadas pelas reacções que se vão processando através de curvas termodiferenciais (indicadoras de reacções endotérmicas ou exotérmicas), termogravimétricas (mostram as variações de massa) termodilatométricas (evidenciam a contracção do material durante o processo de cozedura) (Brindley & Lemaitre, 1987). O estudo das fases minerais (por difracção de raios X) e das propriedades cerâmicas (retracção linear, resistência mecânica, etc.) constituem igualmente elementos fundamentais de análise para a compreensão das transformações térmicas (Brindley & Brown, 1984; Moore & Reynolds, 1997).

Os minerais de argila evidenciam algumas reacções características (desidroxilação, decomposição, transformação) ao longo do processo de aquecimento podendo o uso de alguns critérios termoanalíticos permitir a reconstrução das condições de produção anteriores (Moropoulou *et al.*, 1995).

Os componentes que constituem os materiais cerâmicos podem ser considerados como as impressões digitais das fases sólidas estáveis ou metaestáveis formadas durante o aquecimento e a observação da associação desses componentes pode permitir o reconhecimento do processo de produção de cerâmicas antigas (Moropoulou *et al.*, 1995).

Cada mineral argiloso, bem como a pasta argilosa como um todo, comportam-se de maneira única durante o aquecimento, especialmente a elevadas temperaturas, dependendo dos seus constituintes particulares. Esta variabilidade é, em parte, consequência da composição química dos minerais argilosos e das suas inclusões, do tempo, da temperatura e da atmosfera durante o aquecimento. Apesar destas diferenças, é possível delinear de forma geral a sequência de reacções e modificações que ocorrem com a temperatura. Refere-se de seguida as principais transformações térmicas que ocorrem nos principais componentes das pastas argilosas.

1.3.2.1 MINERAIS ARGILOSOS

Com o aumento progressivo da temperatura os minerais argilosos vão perdendo os vários tipos de água que possuem em etapas sucessivas, num processo que origina perda

de peso e contracção da pasta argilosa. Na análise termodiferencial estas etapas traduzem-se por picos endotérmicos.

Durante a fase de secagem antes do aquecimento em forno, ocorre a perda da água livre que serve de lubrificante e dá plasticidade ao material para que a pasta possa ser moldada. Esta água pode ser eliminada a temperaturas inferiores a 100 °C e geralmente é feita em ambiente ventilado e de forma lenta (por um período de dias ou semanas) de modo a evitar a formação de fendas. A temperaturas próximas de 100 °C é ainda eliminada a água adsorvida que se encontra fracamente ligada à superfície das partículas argilosas.

A remoção de água zeolítica, existente entre as camadas estruturais, ocorre a 120–200 °C (Velde & Druc, 1999) ou 200–300 °C (Rice, 1987). Segundo Santos (1989) este tipo de água pode produzir picos endotérmicos entre 200 °C e 450 °C. Este processo ocorre a temperatura tanto mais elevada quanto maior for o grau de solvatação dos catiões existentes nos espaços intercamadas estruturais dos minerais. A água zeolítica é mais abundante nas esmectites que são minerais argilosos expansivos do que noutros minerais argilosos, podendo produzir intensos efeitos de perda de massa do corpo cerâmico quando presentes em grandes quantidades. Se a remoção desta água não for feita lentamente pode ocorrer fractura da peça cerâmica de que resulta um efectivo prejuízo que é muito prejudicial.

A libertação da água estrutural dos minerais argilosos, ou seja, a sua desidroxilação ocorre a temperaturas diversas para diferentes minerais, dependendo também da composição de cada um deles, entre os outros factores já referidos. Os minerais argilosos mais comuns (ilite, caulinite, esmectite) são reconhecidos pelos seus fortes efeitos endotérmicos entre 550 e 650 °C (um pouco maior para a clorite). Segundo Rice (1987) a desidroxilação da caulinite ocorre a 400–525 °C; a desidroxilação da esmectite verifica-se geralmente entre 300 e 800 °C, ocorrendo a 500–550 °C nas montmorilonites ricas em ferro e perto 700 °C nas montmorilonites pobres em ferro (Santos, 1989); a ilite desidroxila entre 300 e 600 °C, com um máximo a 400–550 °C (Murad & Wagner, 1995), mas no caso das ilites dioctaédricas, a quebra final da estrutura só ocorre por volta dos 900 °C.

A perda de água cristalina é irreversível e leva à transformação dos minerais originais numa fase amorfa e em novos minerais, se as temperaturas forem consideravelmente elevadas. Nesta fase ocorre fusão parcial das partículas argilosas e não argilosas de menor dimensão, enquanto os grãos não plásticos maiores podem ainda eventualmente ser reconhecidos.

A perda de água conduz também à diminuição do volume do corpo cerâmico, pelo que a libertação de água deverá ser um processo relativamente lento para que o interior do material possa acomodar a redução de volume e a consequente modificação da forma exterior, sobretudo se o objecto for espesso.

Em função da temperatura alcançada e do tempo em que essa temperatura é mantida formam-se sucessivamente novas fases minerais (fases de alta temperatura), permanecendo

outras inalteradas. Os filossilicatos, quando sujeitos a aquecimento não se decompõem bruscamente para originar uma nova fase mineral, nem variam de composição por adição de outros componentes. A sua transformação tende a ser o resultado de uma série de reacções graduais em que os produtos mantêm sempre afinidade estrutural com as fases antecedentes, e que se manifestam quando o equilíbrio de determinado mineral é ultrapassado (Coroado, 2000). Assim, a presença de determinada fase mineral neoformada não indica a temperatura de transformação, ou a máxima temperatura de aquecimento de forma absoluta, mas a série de reacções ocorridas num determinado mineral argiloso.

Em seguida refere-se o comportamento de alguns minerais argilosos face ao aumento progressivo da temperatura, em termos de transformações e neoformações minerais.

Devido à importância da caulinite na produção de cerâmicas de alta qualidade como a porcelana, as transformações deste mineral pelo aquecimento têm sido objecto de numerosos estudos, nomeadamente os trabalhos de Brindley & Nakahira (1959), com publicação de resultados detalhados do estudo das transformações da caulinite por DRX. Embora as temperaturas de reacção dependam de vários factores, referidos anteriormente, a transformação da caulinite pode ser resumida da seguinte maneira (Murad & Wagner, 1995):

- 1 - $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (caulinite) \rightarrow $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}$ (metacaulinite) + $4\text{H}_2\text{O}$ ($\approx 500^\circ\text{C}$)
- 2 - $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{14} \rightarrow \text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (espinela Si-Al) + SiO_2 (pouco cristalina) ($\approx 925^\circ\text{C}$)
- 3 - $1.5\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (mulite) + 5SiO_2 (cristobalite) ($\approx 1050\text{--}1275^\circ\text{C}$)

Segundo Velde & Druc (1999) a formação de espinela aluminosa ocorre a 980°C , a de mulite a 1000°C , a de cristobalite a 1200°C e a de vidro acima desta temperatura.

A fraca cristalinidade de alguns destes produtos mencionados, em particular da metacaulinite e da espinela, torna a sua caracterização complicada. Brindley (1975) ao rever trabalhos sobre as transformações térmicas da metacaulinite, concluiu que a fase de espinela é provavelmente próxima de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que tem um tamanho de célula unitária semelhante e, portanto, um padrão de DRX que não difere substancialmente de uma espinela Si-Al. A formação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura dá-se pela reacção $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{14} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$.

Na ilite as modificações induzidas pelo calor diferem significativamente das da caulinite. De acordo com Velde & Druc (1999) a ilite forma espinela (silicato de Mg e Al) a cerca 1000°C (ou pouco acima de 900°C ; Santos, 1989) e a mulite a 1200°C ou mesmo a temperaturas mais baixas.

A estrutura da ilite persiste geralmente até 850°C , sendo por vezes identificada a temperaturas próximas de 1000°C .

A esmectite passa pelas mesmas fases de transição que a caulinite mas a temperaturas ligeiramente diferentes e com algumas variações motivadas pelas substituições iónicas comuns nestes minerais. As substituições têm o efeito geral de baixar as temperaturas a que ocorrem neoformações de minerais, tornando as esmectites minerais menos refractários (menos resistentes à fusão) que as caulinites. A estrutura das esmectites geralmente mantém-se até cerca de 800–900 °C. Acima destas temperaturas, principalmente nas esmectites aluminosas, forma-se espinela, ou nas esmectites pobres em ferro, desenvolve-se quartzo em vez de espinela. A ordem de aparecimento dos minerais mulite, anortite, cordierite ou cristobalite varia consoante a composição das esmectites.

As clorites geralmente transformam-se em olivinas forsteríticas a cerca de 1200 °C.

1.3.2.2 OXI-HIDRÓXIDOS DE FERRO

Os principais minerais de ferro existentes nas matérias primas argilosas são a goetite e a hematite. Existe igualmente ferro na estrutura da maioria dos minerais argilosos.

Os hidróxidos de Fe, como a goetite, sob a acção do calor transformam-se em óxidos de Fe anidros. A situação mais simples de aquecimento envolve a desidroxilação directa de FeOOH sob condições oxidantes, segundo a reacção $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. A temperaturas adequadamente altas, o produto final desta reacção é a hematite bem cristalizada, que é geralmente precedida pela formação de fases pouco cristalinas do tipo da hematite.

A desidroxilação da goetite origina um pico endotérmico a cerca de 320°C, em alguns casos com um pico auxiliar a 250–290 °C, mas este efeito pode ser sobreposto e mascarado por um pico exotérmico a 300–350 °C devido à recristalização de óxidos de Fe pouco cristalinos e/ou amorfos (Moropoulou *et al.*, 1995). A temperatura em que a desidroxilação ocorre depende de uma série de factores intrínsecos e extrínsecos, pelo que quando é sujeita a extenso aquecimento, a desidroxilação da goetite pode ser evidente a 200°C (Schwertmann, 1984).

Em ambientes redutores, os óxidos de Fe transformam-se em magnetite que é um mineral preto e que, portanto, confere cor escura à cerâmica (Velde & Druc, 1999).

O ferro pode existir nos óxidos ou nos hidróxidos, bem como nos silicatos. Vários estudos de Mössbauer efectuados a minerais argilosos (Murad & Wagner, 1994; Heller-Kallai & Rozenson, 1980) mostram que a oxidação de Fe^{2+} estrutural ocorre quando o aquecimento é efectuado em condições oxidantes. O tipo de fases formadas a alta temperatura depende da composição dos filossilicatos originais, da temperatura de aquecimento e da atmosfera. O ferro que não pode ser acomodado na estrutura dos silicatos acaba por formar hematite, pelo que este é um mineral de neoformação muito

frequente (Murad & Wagner, 1998). O Fe^{2+} na matriz argilosa oxida entre 400–600 °C, formando-se hematite que confere uma cor avermelhada à pasta. Geralmente a hematite resulta do ferro libertado dos minerais argilosos por desidroxilação.

I. 3. 2. 3 MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica pode estar contida nos materiais argilosos sob a forma coloidal, ligada às partículas muito finas dos minerais argilosos ou em vários estádios de transformação relativamente à série carbonosa. De acordo com Velde & Druc (1999) a perda de carbono dos materiais orgânicos inicia-se a cerca de 200 °C, o carbono é largamente removido a 600 °C em pastas com baixo conteúdo orgânico, e de 900 a 1000 °C em argilas ricas em matéria orgânica. A decomposição desta matéria orgânica produz geralmente picos exotérmicos entre 550–650 °C.

A combustão dos componentes orgânicos age como um agente redutor, retirando o oxigénio do ambiente de aquecimento. A quantidade de carbono perdido e a extensão de queima (oxidação) do material orgânico depende de muitas variáveis, nomeadamente do tipo de matéria carbonácea, da sua quantidade original, da densidade da argila, da atmosfera, da temperatura de aquecimento e da taxa de aquecimento. A presença de um núcleo escuro é indicativa de aquecimento insuficiente em condições oxidantes, ou de uma pasta de elevado conteúdo em matéria orgânica. A remoção de matéria orgânica contribui significativamente para perda de peso e contracção do material durante o aquecimento.

Além da água e da matéria orgânica, outras impurezas e inclusões podem volatilizar a temperaturas entre 500–800 °C, como é o caso dos carbonatos, dos sulfatos, dos sulfuretos, do gesso, etc., que, ao se decomporem, libertam CO_2 e SO_2 contribuindo ainda mais para a perda de peso e para a contracção que são acompanhada pelo aumento da densidade e pela diminuição da porosidade. Os três principais tipos de inclusões são o quartzo, os feldspatos e o óxido de cálcio.

I. 3. 2. 4 QUARTZO

O quartzo sofre pequenas modificações estruturais internas quando submetido a certas temperaturas: a cerca de 573 °C, 867–870 °C e 1250 °C. As inversões do quartzo são acompanhadas por modificações nas propriedades do corpo cerâmico como a densidade e a gravidade específica.

Durante a primeira inversão (de alfa para beta), reversível, verifica-se um aumento de volume (cerca de 2 %), embora insignificante relativamente às grandes variações de volume que ocorrem na matriz argilosa ao mesmo tempo.

A segunda e terceira inversões, fortemente dependentes do tempo de aquecimento, são muito lentas e levam à formação de tridimite a partir do quartzo beta e de cristobalite a partir da tridimite, não se formando quando os ciclos de aquecimento são curtos. A grande maioria da cristobalite que se forma nos corpos cerâmicos não resulta provavelmente das modificações do quartzo mas sim da sílica livre que é libertada quando a mulite se forma a partir dos minerais argilosos acima de 1000 °C (Rice, 1987).

A elevadas temperaturas, os fluxos originam a dissolução das partículas de quartzo formando vidro silicioso acompanhado de aumento de volume. Durante o arrefecimento, a contracção diferencial causa stress e pode resultar na ruptura dos cristais maiores, criando microfissuras no corpo cerâmico, porque com o arrefecimento, a cerca de 200 °C, cristobalite beta reverte-se para cristobalite alfa.

A capacidade do quartzo em fazer sobressair certas propriedades desejáveis ou, pelo contrário, fazendo eliminar as indesejáveis, tem sido objecto de numerosos estudos. O quartzo reduz a contracção durante o aquecimento quando está presente em granularidade fina. Pelo contrário, nos casos de mais elevada granularidade, a expansão ocorrida com a inversão alfa-beta pode reduzir a resistência e aumentar a fragilidade da peça, através da microfracturação das partículas maiores a elevada temperatura. Desta forma, a influência do quartzo no corpo cerâmico é função do tamanho das partículas.

1.3.2.5 FELDSPATO

Outro importante tipo de inclusões nas argilas são os feldspatos que não sofrem inversões da sua estrutura atômica quando sujeitos a elevadas temperaturas, como acontece com o quartzo. Estes minerais fundem e por isso são usados na indústria cerâmica como fluxos. Quando finamente granulares (40 µm) favorecem a fusão e a sinterização, uma vez que possuem um baixo ponto de fusão ou uma elevada fusibilidade, sendo altamente viscosos na fusão e permitindo a formação de um líquido espesso e consequentemente de um corpo denso com reduzida porosidade.

1.3.2.6 CALCITE (E DOLOMITE)

Um terceiro grupo de inclusões diz respeito aos minerais que contêm cálcio, como a calcite, a dolomite ou o gesso. O óxido de cálcio pode ocorrer naturalmente nas argilas (argilas calcárias ou margas) sob a forma de carbonato ou pode ser adicionado (cinzas de ossos de animal, trifosfato de cálcio, etc.).

O carbonato de cálcio — e da mesma forma o carbonato de Ca e Mg (dolomite) — tem a particularidade de se decompor durante o aquecimento, uma propriedade que afecta a utilidade das peças cerâmicas. Quando as pastas argilosas são aquecidas a

temperaturas superiores às da decomposição dos carbonatos (que ocorre através da reacção $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) podem surgir problemas durante o arrefecimento em condições ambientais.

O CaO é higroscópico, ou seja, absorve humidade atmosférica, formando Ca(OH)_2 e libertando calor, o que é acompanhado por aumento de volume, causando o descasque em zonas onde os grãos se encontram próximo da superfície das peças. Geralmente origina eclosões brancas de hidróxido de cálcio quando os grãos de calcite são relativamente grandes, conferindo pouca resistência e podendo levar, em casos extremos, à desagregação da cerâmica. Este efeito é menor se o CaO existir em partículas muito pequenas e não é observável se as cerâmicas tiverem sido aquecidas a elevadas temperaturas (1000 °C ou superior), uma vez que o cálcio é incorporado na fase líquida para formar vidro ou em fases de alta temperatura (silicatos de cálcio).

Quando os carbonatos se encontram em partículas muito finas e os ciclos de cozedura são prolongados, ou as temperaturas elevadas, o CaO, MgO e FeO actuam como fundentes, dando origem a minerais do grupo dos alúmino-silicatos de cálcio (gelenite, volastonite, anortite) e de magnésio ou também com ferro (enstatite, olivina, diópsido), promovendo melhores propriedades cerâmicas aos materiais.

Os carbonatos evidenciam distintos picos endotérmicos resultantes do escape do CO_2 durante a quebra da sua estrutura: a calcite tem um pico a 840 °C e a dolomite é reconhecida pelos seus dupletos a 780 °C e a 860 °C, cuja posição pode variar dependendo do tamanho do grão, da atmosfera e de outros factores (Mackenzie, 1970). Segundo Velde & Druc (1999) a decomposição da calcite inicia-se entre 620 e 700 °C e completa-se entre 850 e 900 °C. As diferenças de temperatura são devidas a diversos factores, como a granulometria, ao tempo de aquecimento e à atmosfera.

1.3.2.7 SAIS

Alguns picos observados na análise térmico-diferencial podem ser devidos a fases secundárias como os sais. No entanto, as suas curvas são complexas e de interpretação difícil, devendo ser acompanhada por outras técnicas de estudo, nomeadamente difracção e microanálise de raios X.

A presença de sais solúveis nas matérias primas pode originar directamente a precipitação de eflorescências após a secagem, durante a cozedura, ou após esta, pela combinação entre elementos alcalinos ou alcalino-terrosos, disponibilizados por efeito da transformação térmica dos minerais, com outros produtos, nomeadamente ácidos (sulfúrico, carbónico, clorídrico, fluorídrico, etc.) resultantes do processo de cozedura. Formam-se sais solúveis que, em condições de humedecimento / secagem, são facilmente removidos para a superfície dos materiais cerâmicos porosos e que precipitam por sobressaturação resultante da evaporação de água (Corrado, 2000). Alguns dos sais mais comuns são: calcite (CaCO_3), anidrite (CaSO_4), bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), gesso

($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), syngenite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), arcanite (K_2SO_4), aphtilatite ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$), thenardite (Na_2SO_4), kieserite ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), halite (NaCl) e silvite (KCl) (Fiori, 1975; Schmidt-Reinholds, 1993).

O aquecimento poderá ainda motivar a volatilização de elementos menores e traço cujo ponto de ebulição esteja dentro da gama de temperaturas do ciclo de aquecimento. O efeito da volatilização é reduzir a concentração de elementos na cerâmica o que pode causar problemas em estudos de proveniência. No entanto, tal como é mostrado na secção V.2 deste trabalho, bem como noutros estudos (Cogswell *et al.*, 1996), apenas ocorre a volatilização do bromo.

No Quadro 1.1 mostra-se um resumo das principais transformações térmicas que podem ocorrer nos materiais argilosos (não carbonatados) durante o processo de produção cerâmica, por acção do aumento progressivo da temperatura.

Quadro 1.1 - Quadro síntese das transformações térmicas sofridas pelos minerais durante o aquecimento conducente à formação de um corpo cerâmico, quando a argila inicial não é carbonatada. Adaptado de Rice (1987).

TEMPERATURA (°C)	TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS DOS MINERAIS
100–200	Os minerais argilosos começam a perder a água adsorvida. Pode estar associada pequena contracção ou não haver qualquer perda de peso.
200–225	Conversão de cristobalite beta para alfa (durante o arrefecimento)
200–500	Oxidação da matéria orgânica
450–600	Desidroxilação ou perda de água estrutural dos minerais argilosos
573	Inversão alfa-beta do quartzo, associada a expansão de volume
750–850	Decomposição do carbonato de cálcio
870	Formação de tridimite a partir de quartzo beta
900–1000	A estrutura da maioria das caulinites e esmectites está irreversivelmente destruída, embora a das ilites possa ainda persistir. Forma-se espinela aluminosa a partir da metacaulinite. Verifica-se grande contracção com perda de massa
1050–1200	A espinela transforma-se em mulite. O aumento da fase vítrea faz diminuir a porosidade e confere densidade ao corpo cerâmico.
> 1200	A porosidade secundária pode aumentar à medida que os gases se formam no fundido. A tridimite transforma-se em cristobalite estabilizando a 1470 °C. As fases de mais alta temperatura que os minerais argilosos podem originar são a silimanite, distena e cordierite

A reconstrução das matérias primas usadas com base na associação mineralógica reconhecida nos corpos cerâmicos não é tarefa fácil porque a mineralogia original pode ter sido profundamente modificada pelo aquecimento (Maniatis & Tite, 1981).

As reacções ocorridas nas matérias primas durante a transformação térmica de elevada temperatura (reacções de recristalização) são normalmente incompletas e o seu estado de equilíbrio depende de factores relacionados com as condições operativas (velocidade, atmosfera, ciclo utilizado) e com a composição química, mineralógica e granulométrica dos minerais constituintes. Em matérias primas muito finas e com ciclos de cozedura muito lentos, as reacções aproximam-se bastante do estado de equilíbrio.

Riccardi *et al.* (1999) demonstram como o aquecimento de argilas ocorre num ambiente de reacção governado por condições de desequilíbrio caracterizado pela presença de vários subsistemas (microsítios).

O comportamento térmico dos minerais argilosos e dos carbonatos (geralmente calcite) é importante para estudar as reacções ocorridas durante o aquecimento. O maior factor discriminante para a paragénese obtida no corpo cerâmico é o conteúdo em carbonatos (argilas pobres ou ricas em Ca), existindo numerosos trabalhos que focam precisamente essas diferenças (Duminuco, 1998; Riccardi *et al.*, 1999; Jordán *et al.*, 1999).

Quando as matérias primas são pobres em Ca, o quartzo, os feldspatos e as micas são preservados nos corpos aquecidos. As novas fases cristalinas formadas não são relevantes a temperaturas de aquecimento entre 700 °C e 1000 °C, uma vez que pequenas quantidades de fluxos inibem a formação de novas fases.

Em condições de equilíbrio, a paragénese das cerâmicas ricas em Ca está geralmente limitada ao campo de variação quartzo - anortite - diópsido. A anortite e o diópsido formam-se por reacção entre os minerais argilosos e o carbonato de cálcio. O feldspato ocorre geralmente nos corpos menos vitrificados. A decomposição da calcite em ambientes oxidantes ocorre a menor temperatura que a ilite, pelo que até cerca de 800°C existe CaO livre que pode reagir a mais alta temperatura com os minerais argilosos e a sílica, de modo a formar novas fases silicatadas.

Vários trabalhos mostram que nas argilas ricas em Ca as microtexturas relacionadas com o aquecimento são mais evidentes e ocorrem a mais baixas temperaturas do que nas amostras pobres em Ca que, por sua vez, só mostram um rearranjo textural profundo quando a temperatura atinge valores elevados e ocorre a quebra completa dos minerais de argila (Orts *et al.*, 1993; Dondi *et al.*, 1995).

CAPÍTULO II

GEOLOGIA

II.1. ENQUADRAMENTOS GEOGRÁFICO E GEOMORFOLÓGICO

A região estudada corresponde à província do Algarve, Distrito de Faro, localizada na zona mais meridional de Portugal continental, limitada a sul e a oeste pelo Oceano Atlântico, a norte contacta com o Distrito de Beja e a leste faz fronteira com Espanha através do Rio Guadiana (Fig. II.1). Corresponde ao 10º maior distrito português, abrangendo uma área de 4690 km².

A diversidade geomorfológica, a natureza litológica e estrutural dos terrenos, bem como as características climáticas e de cobertura vegetal, conduziram à subdivisão da província do Algarve em 3 unidades geomorfológicas com características próprias (Gouveia, 1938): a Serra (ou Alto Algarve), o Barrocal (ou Algarve Calcário) e o Litoral (ou Baixo Algarve ou Beira-Mar) (Fig. II.2). Embora a classificação de Gouveia seja a mais tradicionalmente utilizada, existem outras classificações geomorfológicas para o Algarve, nomeadamente a de Feio (1951) que considera igualmente 3 unidades: Relevos Interiores, Planície Litoral Ocidental e Orla Algarvia.

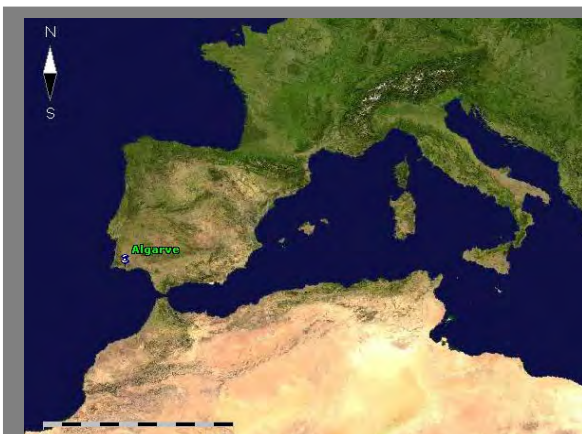
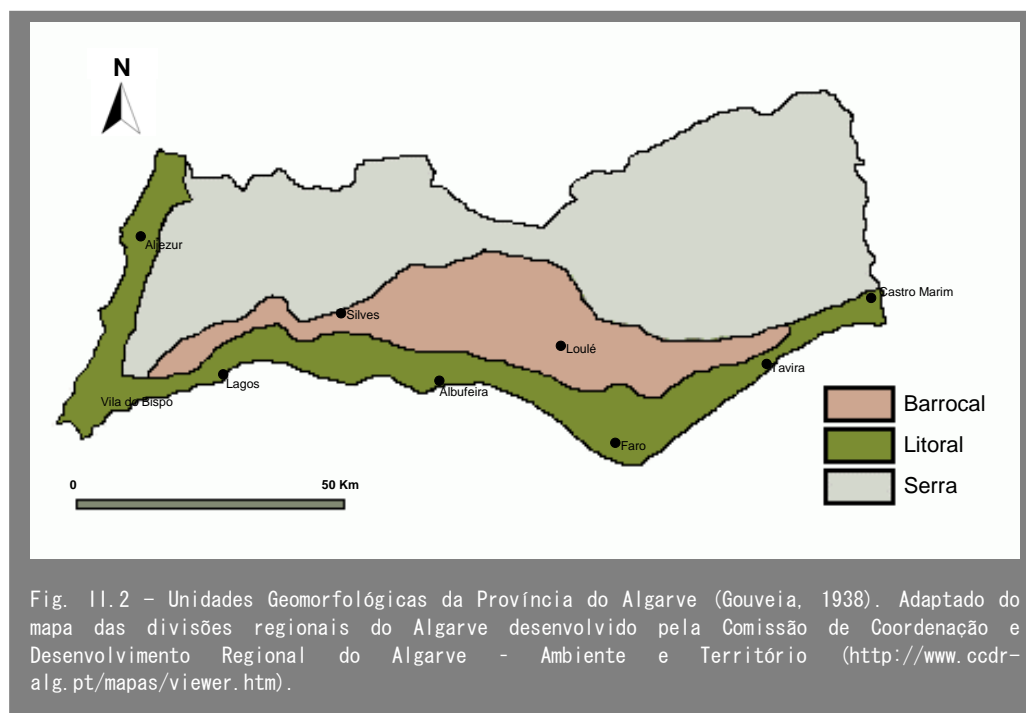


Fig. II.1 - Localização geográfica do Algarve. Imagem obtida pelo software *Earth Explorer 4.0*.



A Serra corresponde à zona mais setentrional do Algarve e é o prolongamento da peneplanície do Baixo Alentejo. Abrange a maior parte da região do Algarve (1813 Km²) e constitui a zona mais elevada (altitude máxima de 900 m). A Serra algarvia, formada pelo complexo xisto-grauváquico (Flysch do Baixo Alentejo), tem idade compreendida entre o Devónico superior e o Carbonífero. A homogeneidade litológica das rochas paleozóicas, a sua baixa permeabilidade e elevada dureza, produziram uma rede hidrográfica bastante densa, hierarquizada e bem encaixada (Silva, 1988). A rede hidrográfica caracteriza-se por vales profundos de flancos abruptos, meandrizados em vastas extensões, e interflúvios bem marcados, com vertentes de declive acentuado e topos arredondados.

A natureza das rochas antigas gerou solos delgados e pobres cobertos por vegetação quase sempre espontânea (urzes, estevas, medronheiros e azinheiras).

Os terrenos encontram-se muito dobrados e falhados como resultado de uma tectónica activa conferindo-lhes fraca resistência à erosão, o que associado a uma vegetação dispersa conduz à formação de depósitos de vertente argilosos e muito instáveis (quando saturados pela água das chuvas) provocando deslizamentos de massa.

A principal diferenciação morfológica desta região é a Serra de Monchique (902 m) correspondente a um maciço eruptivo sienítico. A Serra de Monchique e a Serra do Caldeirão constituem os dois principais núcleos de precipitação do Algarve.

O Barrocal é a zona central do Algarve que separa a Serra do Litoral, constituindo a sub-região com uma expressão mais reduzida (991 Km²) e onde se encontra uma altitude máxima de 479 m. Esta área assume maior expressão entre Silves e S. Brás

de Alportel, diminuindo para leste e oeste. A Leste de Conceição de Tavira a Serra contacta directamente com o Litoral.

A zona Barrocal é constituída por rochas mesozóicas essencialmente carbonatadas que assentam em discordância angular sobre o soco paleozóico.

O relevo caracteriza-se por uma superfície de erosão de estrutura em monoclinal E-W com inclinação para sul, formando um alinhamento condicionado por vales de fractura ou de erosão diferencial devida à heterogeneidade litológica. De acordo com Silva (1988) estas características condicionaram a formação de relevos estruturais do tipo “pseudo-mesas” com topos planos formados pela presença de níveis compactos e resistentes dos calcários e dolomitos do Sinemuriano. Os vales de fractura (Fig. 11.3) têm particular realce na morfologia uma vez que a rede de fracturação segmenta os blocos calcários e orienta a rede hidrográfica, traduzindo-se por um traçado rígido, ortogonal, desenhando “cotovelos” como acontece, por exemplo, nas ribeiras de Séqua e Almargem ou no rio Arade.



Fig. 11.3 - Vale de fractura e relevo em mesa na região de S. Bartolomeu de Messines, junto à importante Falha de São Marcos-Quarteira.

As rochas carbonatadas caracterizam-se por um modelado cársico bastante variado (lapiás, dolinas, uvalas, vales secos, poljes e grutas) e, por esse motivo, o escoamento subterrâneo no Barrocal é muito importante, ocorrendo numerosos locais de sumidouros. A vegetação, nos locais onde a actividade humana não se faz sentir, é dominada pela alfarrobeira e plantas arbustivas espinhosas e nas zonas mais agrícolas podem encontrar-se figueiras, amendoeiras, alfarrobeiras, laranjeiras, etc.

No Litoral, com 1032 Km² de área e 187 m de altitude máxima, existem vastas áreas planas que correspondem à faixa costeira ocupada essencialmente pelas formações cenozóicas. É uma zona mais quente e de menor pluviosidade que as anteriores mas mais húmida devido à proximidade do mar.

O Litoral do Algarve é bastante diversificado em termos litológicos e morfológicos, dividindo-se tradicionalmente em três sectores: a) sector Ocidental; b) sector Meridional Oeste (Barlavento) e c) sector Meridional Este (Sotavento). No sector Ocidental as arribas estão talhadas em rochas do Paleozóico. No Barlavento as altas arribas são talhadas na rocha dura de formações mesozóicas e cenozóicas com praias anexas estreitas e pouco extensas, sendo interrompidas pela foz de cursos de água, pelo sistema lagunar de Alvor e por pequenas lagoas costeiras. No Sotavento a costa é formada por arribas arenosas talhadas na rocha branda e de menor altura, atribuídas ao Pliocénico e Plistocénico e com extensas praias de areias holocénicas.

A superfície litoral aplanada tem uma cota de cerca de 150 m no sector Ocidental e de 50 m no Barlavento, designando-se por Planalto Litoral.

No Sotavento, a leste do Ancão, desenvolve-se a Planície Litoral, com cerca de 5 Km de largura na zona de Faro, tornando-se mais estreita para leste e elevando-se suavemente para norte até à primeira linha de relevos mesozóicos. A planície é talhada principalmente em formações pós-miocénicas (Moura & Boski, 1999; Moura, 1998).

Na Planície Litoral, entre o Ancão e Cacela, desenvolve-se o vasto sistema lagunar da Ria Formosa constituído por diversas ilhas-barreira, canais e restingas que limitam o sistema a ocidente e a oriente. A restinga ocidental (Ilha de Faro) é extensa e muito estreita, com enraizamento na zona da Quinta do Lago, bem como a restinga oriental (entre Vila Nova de Cacela e Manta Rota), com enraizamento em Cacela. Entre as duas restingas existem várias ilhas-barreira designadas, de oeste para leste, por Cabo de Santa Maria, Culatra, Armona e Ilha de Tavira. Para leste de Cacela o litoral é baixo e arenoso.

A zona de planície, para além de ser uma área de ocupação humana preferencial, é essencialmente constituída por materiais arenosos cenozóicos que têm materiais de fraca resistência à acção marítima e ao escoamento superficial pelo que é uma zona de grande sensibilidade geomorfológica. De facto a morfologia do sistema de ilhas-barreira está constantemente a ser modificada pela acção do mar através de galgamentos mais ou menos intensos ao longo do ano, dependendo da sua associação ao regime normal de marés ou em períodos de tempestade (Matias, 2006). Na Fig. 11.4 evidenciam-se algumas características geomorfológicas do Sotavento do Algarve, na região de Tavira-Cacela.



Fig. 11.4 – Imagem do Google Earth mostrando algumas características geomorfológicas do Sotavento Algarvio, na região de Tavira-Cacela. No canto NW observa-se o Barrocal, mais acidentado, seguido da Planície Litoral, urbanizada, que termina com o sistema de ilha-barreira de Tavira, enraizado em Cacela.

11.2 ENQUADRAMENTOS GEODINÂMICO E TECTÓNICO

Num contexto tectónico o continente europeu é formado por vários fragmentos sucessivamente cratonizados, sendo a Península Ibérica essencialmente constituída por um fragmento do soco hercínico (Cadeia Bética) a sudeste, e pelo soco do Ciclo Alpino a norte, situando-se junto ao limite entre a Placa Eurasiática e a Placa Africana (Ribeiro *et al.*, 1979). Este limite corresponde à Zona de Fractura de Açores-Gibraltar e ao prolongamento do *rift* médio-atlântico que se une ao *rift* principal no ponto triplo dos Açores.

Embora até há relativamente pouco tempo a margem continental ibérica oeste fosse considerada passiva, actualmente pensa-se que esteja em transição para activa convergente, com lenta colisão intracontinental das placas Eurasiática e Africana através de uma zona de subducção incipiente a sul em processo de propagação para norte (Cabral & Ribeiro, 1989; Cabral, 1995; Ribeiro *et al.*, 1996; Terrinha, 1998). Este enquadramento geodinâmico é responsável por uma actual importante actividade tectónica regional que se manifesta por deformações neotectónicas e sismicidade (Dias, 2001).

O terreno hercínico da Península Ibérica ou Maciço Hespérico, com mais de 200 Ma, forma um planalto em cujas margens foram posteriormente geradas, por movimentos alpinos, bacias sedimentares meso-cenozóicas relacionadas com a abertura do Atlântico.

A região do Algarve está localizada na zona emersa do extremo sudoeste de Portugal continental e abrange duas das unidades morfoestruturais que o caracterizam: a Zona Sul Portuguesa (ZSP) do Maciço Hespérico e a Orla Meridional ou Algarvia (Ribeiro *et al.*, 1979; Oliveira *et al.*, 1992). Em termos geomorfológicos a ZSP corresponde quase inteiramente à Serra, enquanto a Orla Algarvia engloba o Barrocal e o Litoral.

A Orla Algarvia, formada por terrenos sedimentares de idade mesozóica e cenozóica, ocupa uma área de cerca de 140 Km desde o Cabo de S. Vicente a oeste, até ao Rio Guadiana a leste e penetra de forma irregular para o interior, numa extensão variável entre 3 e 25 Km, sobre o soco carbonífero da ZSP (Terrinha *et al.*, 2006).

O substrato paleozóico foi deformado pelos movimentos tectónicos da Orogenia Varisca (Ribeiro & Silva, 1983; Silva, *et al.*, 1990) de modo a que os terrenos *Flysch* da ZSP correspondem a um prisma acreccionário que evoluiu para um complexo de carreamentos imbricados em que os sedimentos do Fameniano a Carbonífero superior foram deslocados sobre uma sequência sedimentar ante-Fameniano e possivelmente não deformada, a qual assenta sobre um soco pré-Câmbrico (Ribeiro & Silva, 1983). Estruturalmente caracteriza-se por dobras apertadas e carreamentos com xistosidade de plano axial e vergência progressiva para sudoeste acompanhada por diminuição da inclinação (Ribeiro *et al.*, 1979; Ribeiro & Silva, 1983; Silva *et al.*, 1990). Na frente dos carreamentos foram-se acumulando os sedimentos turbidíticos do Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo que apenas alcançaram a plataforma carbonatada a sudoeste durante o Vestefaliano inferior, representada pela unidade mais antiga (Formação de Brejeira). Desta forma,

observa-se uma progradação da sedimentação associada com a progressão da “onda” orogénica (Schermerhorn, 1971; Ribeiro & Silva, 1983; Silva *et al.*, 1990).

Após o primeiro dobramento dos sedimentos em consequência da segunda fase da Orogenia Hercínica, estes foram sujeitos a mais duas compressões que originaram dois conjuntos de falhas. No primeiro, as orientações predominantes foram NE-SW e NW-SE como resultado de uma compressão máxima na direcção aproximada N-S e, no segundo, as falhas orientaram-se na direcção N-S devido a uma compressão máxima E-W (Oliveira *et al.*, 1992; Oliveira, 1992).

Associada à deformação orogénica varisca gerou-se um metamorfismo regional incipiente, raramente passando a fácies zeolítica (Munhá, 1976, 1990) e que vai diminuindo progressivamente para sul.

A estruturação da Bacia Algarvia iniciou-se no Triásico quando o limite entre as placas Eurásia e África, na região da Ibéria, começou a adquirir características de um limite transtensivo sinistrógiro devido ao movimento aproximadamente E-W entre a Eurásia e a América, responsável pela abertura do Atlântico, e NW-SE entre a África e a América (coordenadas actuais) (Srivastava *et al.*, 1990; Dewey *et al.*, 1989) que resultou na formação de bacias de orientação E-W a ENE-WSW, como a Bacia Algarvia, associadas à propagação do mar de Tétis para ocidente (Fourcarde *et al.*, 1991). Estas duas componentes de estiramento foram herdadas pela margem Portuguesa, tendo sido acomodadas pelos sistemas de falhas pré-existentes que cobrem praticamente todas as direcções e que estiveram activos durante a distensão crustal. Trata-se de sistemas de falhas herdados das fases orogénicas e tardi-orogénicas variscas sucessivamente reactivadas desde o início das fases de *rifting*, no Triásico, até à actualidade (Ribeiro *et al.*, 1979; Terrinha *et al.*, 2006). Posteriormente, durante o Cenozóico, as mesmas estruturas acomodaram o encurtamento crustal.

As principais falhas que afectam os terrenos mesozóicos são as falhas N-S de Aljezur e Portimão, tardi-variscas dextrógiros; a Falha NW-SE de São Marcos-Quarteira (enraizada num cavalgamento varisco) e as falhas de Espiche e Algibre (de direcção E-W a ENE-WSW, tardi-variscas sinistrógiros). As falhas N-S actuais que no Jurássico, antes da rotação da Ibéria, teriam direcção aproximada de NE-SW a ENE-WSW, terão desempenhado um papel mais importante na sub-divisão da bacia, sobretudo no Jurássico, como é sugerido pela variação de fácies e de espessuras que aumentam de oeste para leste.

A flexura do Algibre é um acidente importante uma vez que condiciona a fácies e a espessura das séries sedimentares. A norte ocorrem dobras relativamente simples, com predomínio de rochas calcárias dolomíticas, enquanto a sul a estrutura é em anticlinais falhados ou cavalgantes e predominam os níveis de fácies margosa. Além disso, marca o limite entre a ocorrência de um complexo evaporítico a sul, que aflora essencialmente no núcleo de anticlinais diapíricos (como em Loulé) e a sua ausência a norte.

Em resumo, os terrenos mesozóicos foram tectonicamente afectados por diferentes fases de deformação, compressivas e distensivas, apresentando também transformações

associadas à instalação de estruturas diapíricas salíferas (Oliveira *et al.*, 1992). A Bacia do Algarve ter-se-á desenvolvido num regime tectónico de estiramento e adelgaçamento da placa litosférica associado à abertura do Atlântico Central e à propagação do mar de Tétis para ocidente com eventual formação de crosta oceânica entre o Algarve e o Norte de África. O levantamento e o desmantelamento da Cadeia Hercínica associada ao início do *rifting* continental, entre o Triásico superior e a base do Jurássico (Mougenot *et al.*, 1979) terão dado início à sedimentação triásica. Essa sedimentação foi uniforme até ao Sinemuriano mas depois a bacia mesozóica dividiu-se em duas sub-bacias separadas por um alto estrutural, tendo como consequência diferenças de fácies e de espessuras na sedimentação jurássica. Apenas durante o Caloviano (final do Jurássico médio) e o Titoniano (final do Jurássico superior) foi novamente alcançada a uniformidade de sedimentação na bacia devido à ocorrência de fenómenos de *uplift* (Rocha, 1976; Rocha *et al.*, 1989; Manuppella, 1992).

Entre os primeiros sedimentos mesozóicos da bacia e o substrato da ZSP ocorre um hiato de 70 Ma (Terrinha *et al.*, 2006) que separa dois Ciclos de Wilson: 1) um inicial formado pelos sedimentos carboníferos resultantes de um empilhamento orogénico varisco e associado ao fecho de um oceano paleozóico, o que terá conduzido à formação da Pangeia; 2) um segundo ciclo, iniciado pela deposição de sedimentos triásicos continentais como resultado do intenso arrasamento do orógeno varisco e do início do estiramento continental associado à abertura de um novo oceano (Atlântico) que veio a culminar na separação das 3 placas litosféricas: África, Eurásia e América (Terrinha *et al.*, 2006). Evidência de importante levantamento regional seguido de intensa erosão é a quase total ausência de sedimentos do Pérmico e de grande parte do Triásico.

Durante o período distensivo a Bacia Algarvia constitui a margem continental de dois oceanos, o Proto-Atlântico e o Neo-Tétis (ou Tétis ocidental) cuja evolução foi no sentido da abertura do Atlântico e fecho do Neo-Tétis que acabou por ser consumido na zona de subducção e colisão do orógeno Alpino. Este enquadramento geodinâmico da Bacia Algarvia confere-lhe algumas características tectonostratigráficas particulares durante o Mesozóico que serão referidas aquando da análise paleogeográfica da bacia.

Os hiatos observados entre o Jurássico inferior e médio, médio e superior, e entre o Jurássico superior e o Cretácico inferior — a que se associam, pelo menos nos 2 últimos casos, episódios de tectónica compressiva (Terrinha *et al.*, 2006) — são provavelmente explicados pelo soerguimento da bacia. Em traços gerais esta interpretação está de acordo com Manuppella (1988) que propõe a existência de 4 fases de *rifting*, observadas à mesoescala, associadas a 4 mega-ciclos sedimentares, 3 ocorridos no Jurássico e outro no Cretácico inferior.

Entre os sedimentos mesozóicos e os mais antigos, bem datados, do Cenozóico ocorre outro hiato de pelo menos 70 Ma que terá sido o resultado de uma acentuada mudança no regime tectónico na bacia, traduzido na rotação do vector de deslocamento da trajectória de África em relação à Eurásia de aproximadamente NW-SE para SW-NE (segundo as coordenadas actuais, veja-se Dewey *et al.*, 1989) e que decorreu no final do

Cenomaniano. Esta inversão tectónica teve como consequência o fim do regime distensivo e de uma bacia de tipo *rift* no Algarve (Terrinha *et al.*, 2006) e o início da tectónica compressiva regional correspondente ao começo do Ciclo Orogénico Alpino.

Pelos motivos referidos Terrinha (1998) considera, do ponto de vista estrutural, a Bacia Algarvia formada por duas bacias distintas superimpostas, uma de idade mesozóica e outra cenozóica. A primeira (final do Triásico ao Cenomaniano) terá resultado da estruturação distensiva da bacia e da subsidência devido à fracturação e ao estiramento litosférico, associada ao afastamento entre as placas de África + América (Gondwana) e Eurásia + América (Laurásia) que culminou na fragmentação da Pangeia. Pelo contrário, a segunda (Paleogénico ao Quaternário) terá sido formada numa fase de pós-*rifting*. Uma descontinuidade (geralmente discordância angular) separa as 2 bacias sendo testemunhada no campo por uma superfície transgressiva bioerosiva, podendo os sedimentos neogénicos assentar directamente sobre o Mesozóico ou o Paleozóico.

A distensão associada às fases de *rifting* da margem algarvia foi episodicamente interrompida por eventos compressivos (inversões precoces) até ao fim do *rifting* mesozóico, designado por inversão tectónica final ou pós-*rifting* (Terrinha *et al.*, 2006). Durante o início da tectónica compressiva geraram-se dobras e cavalgamentos originando encurtamento tectónico de direcção aproximada N-S, simultaneamente com levantamento regional da crosta e só depois se iniciou a deposição na bacia cenozóica, de forma discordante (Terrinha *et al.*, 2006). Várias publicações recentes descrevem as inversões precoces e a inversão pós-*rift* ocorridas na bacia algarvia mesozóica (Terrinha, 1998; Terrinha *et al.*, 2002; Terrinha *et al.*, 2006).

Embora a base do Miocénico possa ter estado envolvida nestes últimos impulsos compressivos verifica-se que, em geral, o Neogénico do Algarve apresenta deformação tectónica menos importante que nas fases anteriores (Terrinha, 1998). No entanto, é durante o Miocénico superior e Pliocénico-Quaternário que se desenvolve a grande dissimetria da bacia, reflexo de uma subsidência diferencial a norte e a sul da margem.

A estrutura condensada da coluna sedimentar cenozóica na área emersa e, pelo contrário, bastante espessa na área imersa, parecem apontar para uma subsidência concentrada entre a região do Banco de Guadalquivir e a linha de ruptura de declive da plataforma, facto que, associado à ausência de marcada estruturação tectónica interna, implica um mecanismo de subsidência associado a flexuração litosférica sem encurtamento crustal significativo (Terrinha, 1998). Este modelo de formação da bacia cenozóica do Algarve tem vindo a ser estudado por diversos autores (Terrinha, 1998; Lopes, 2002a; Lopes, 2002b).

11.3 ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

11.3.1 TRABALHOS ANTERIORES

Bonnet (1850) apresenta o primeiro trabalho com uma descrição geográfica e geológica da província do Algarve. Seguiu-se o trabalho de Choffat (1887) sobre o Mesozóico algarvio o qual constitui, ainda, um excelente estudo de síntese da geologia regional e da estratigrafia. Apenas meio século depois surgem novas investigações sobre o Algarve. Destacam-se as publicações de Feio (1951) e Gouveia (1938), essencialmente dedicadas à geomorfologia e de Pratsch (1958) sobre a estratigrafia do Jurássico e aspectos da tectónica regional. Dos vários relatórios inéditos da Campanha Portuguesa de Petróleos, mencionam-se os estudos de Riché (1962) e Parant (1963), onde se incluem esboços da cartografia regional à escala 1:100.000, a interpretação de várias estruturas regionais e a descrição de cortes em pormenor.

Os estudos intensificam-se a partir do final dos anos 60 quando os Serviços Geológicos de Portugal iniciam o levantamento geológico sistemático da Orla Algarvia. Importante contributo foi igualmente dado pela equipa do Centro de Geologia da Faculdade de Ciências de Lisboa. Destacam-se os trabalhos de Palain (1976), sobre diversos aspectos da série detrítica do Triásico; Rocha (1976), referente à estratigrafia e paleontologia do Jurássico do Algarve ocidental; Romariz *et al.* (1976), sobre a descoberta de importantes episódios vulcano-sedimentares; Romariz *et al.* (1979), referente a novos dados sobre o Miocénico; Marques (1983) estuda o Oxfordiano e kimeridgiano do Algarve oriental; Antunes *et al.* (1981) revêem o Miocénico Algarvio e propõem novas unidades; Berthou *et al.* (1983) e Rey (1983) sintetizam os conhecimentos, até à data, sobre a estratigrafia do Cretácico algarvio; Silva (1984) e Almeida (1985), teses de doutoramento sobre a hidrogeologia do Algarve oriental e central, respectivamente; Correia (1989), sobre o Cretácico carbonatado; Antunes & Pais (1992), sobre o Neogénico e Quaternário do Algarve.

Os trabalhos dos autores referidos, entre outros, contribuíram grandemente para a cartografia pormenorizada do Algarve que culminou na Carta Geológica da Região do Algarve, à escala 1:100 000 (Manuppella, 1992) e respectiva notícia explicativa. Esta cartografia geológica relativamente pormenorizada (ainda não existem mapas geológicos à escala 1:50 000, que cubram toda a região do Algarve) serviu de base para a realização de diversos trabalhos de investigação, nomeadamente de teses de doutoramento focando vários aspectos da Bacia Algarvia (Marques, 1997; Cachão, 1995a; Moura, 1998; Terrinha, 1998; Dias, 2001; Lopes, 2002a; Lopes, 2002b; Santos, 2005; Ribeiro, 2005, etc.). Para além das teses, nos últimos anos foram publicados muitos trabalhos, versando problemas estratigráficos, paleontológicos, hidrogeológicos, entre outros, alguns dos quais serão oportunamente referidos.

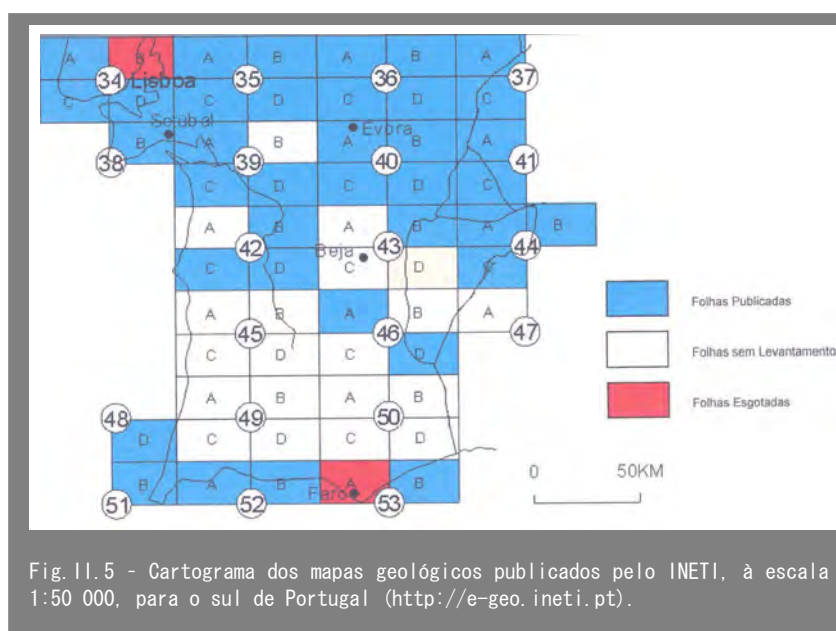
Os trabalhos de Lopes (2002a), Lopes (2002b) e Terrinha (1998) sobre a evolução tectónica da bacia são já o resultado de novas perspectivas tornadas possíveis pelos

estudos sísmicos de reflexão multicanal sistematicamente realizados a partir de 1974, mas sobretudo os iniciados na década de 90 com as campanhas de geofísica marinha *Iberian Atlantic Margin* (Banda *et al.*, 1995) e ARRIFANO (Sartori *et al.*, 1994).

É com uma perspectiva mais actualizada do conhecimento geológico e geofísico da Margem Continental Sul Portuguesa e do limite das placas litosféricas África e Ibéria que se enquadra o mais recente trabalho sobre a revisão estratigráfica, tectónica e paleogeográfica da Bacia Algarvia (Terrinha *et al.*, 2006), que corresponde a um capítulo do livro “A Geologia de Portugal no contexto da Ibéria” editado pela Univ. Évora e apresentado no VII Congresso Nacional de Geologia, em 2006. Este trabalho insere a Bacia Algarvia no contexto geodinâmico de pedra angular na abertura e evolução dos Oceanos Atlântico e Neo-Tétis e evolução da Margem Continental S e SW Portuguesa (Terrinha *et al.*, 2006).

Em relação à cartografia geológica, a Orla Algarvia está representada por diferentes cartas a várias escalas:

- Carta Geológica de Portugal, na escala de 1:500 000 (Oliveira *et al.*, 1992).
- Carta Geológica de Portugal, na escala 1:200 000, folhas 7 e 8 (Oliveira, 1984, 1992).
- Carta Geológica da Região do Algarve, na escala 1:100.000, em que a área abrangida corresponde à totalidade da Região Algarvia, Distrito de Faro. É constituída pelas folhas Ocidental e Oriental (Manuppella, 1992).
- Cartas geológicas de Portugal, na escala 1:50 000, que cobrem apenas o Algarve litoral (Fig. 11.5): Folhas 48-D (Bordeira), 51-B (Vila do Bispo), 52-A (Portimão), 52-B (Albufeira), 53-A (Faro) e 53-B (Tavira).



II.3.2 UNIDADES LITOSTRATIGRÁFICAS

A descrição das unidades litoestratigráficas definidas no Algarve pode ser acompanhada pela observação do Mapa Geológico apresentado na Fig. II.6.

II.3.2.1 PALEOZÓICO - MACIÇO ANTIGO

A Região do Algarve é constituída por parte do Maciço Antigo, pertencente à Zona Sul Portuguesa (ZSP) e pela Orla Sedimentar Algarvia, ou Bacia Meso-cenozóica Meridional, que assenta em discordância sobre o soco Paleozóico (Ribeiro *et al.*, 1979). A parte algarvia da ZSP constitui um substrato essencialmente carbonífero de fácies marinha e está representada por 2 dos sectores que a formam: o Sector Sudoeste (inclui Antiformas de Aljezur e Bordeira) e a Faixa Piritosa (Oliveira *et al.*, 1979). Podem ser reconhecidas 3 unidades estratigráficas maiores, nomeadamente o Complexo Vulcano-Sedimentar na Faixa Piritosa, o Grupo da Carrapateira no Sector Sudoeste e o Grupo do Flysch do Baixo Alentejo existente quer na Faixa Piritosa, quer no Sector Sudoeste. (Oliveira, 1983; Oliveira, 1984; Oliveira *et al.*, 1992; Manuppella, 1992). A maior parte das unidades é do Carbonífero inferior embora, nos antiformas de Bordeira e Aljezur ocorram também rochas do Devónico superior e Carbonífero superior.

II.3.2.1.1 DESCRIÇÃO DE UNIDADES

II.3.2.1.1.1 Sector Sudoeste (Antiformas de Bordeira e Aljezur)

O Sector Sudoeste da ZSP é dominado pelas estruturas em antiforma de Bordeira e Aljezur que apresentam uma sequência litoestratigráfica semelhante (Silva *et al.*, 1990) ocorrendo, da base para o topo, a Formação de Tercenas, o Grupo da Carrapateira (formações de Bordaleta, Murração e Quebradas) e, por último, a Formação de Brejeira do Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo. A Formação de Tercenas constitui um substrato detrítico do Devónico inferior a que se sobrepõe a sucessão xisto-carbonatada do Grupo da Carrapateira, do Carbonífero (Ribeiro *et al.*, 1987). A estratigrafia dos terrenos paleozóicos pode ser acompanhada na Fig. II.7.

A Formação de Tercenas (Devónico superior a Tournaisiano basal, Oliveira, 1983; Pereira, 1999) aparece no núcleo do Antiforma de Aljezur e em vários locais do Antiforma de Bordeira. É constituída por xistos negros com passagem progressiva a siltitos e quartzitos, com frequentes estruturas sedimentares em que a relação areia / argila aumenta gradualmente da base para o topo da unidade.

O Grupo da Carrapateira inclui várias formações metassedimentares de baixo grau de metamorfismo, com diferentes litologias e conteúdo faunístico, apresentando-se as fácies mais condensadas que as do Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo.

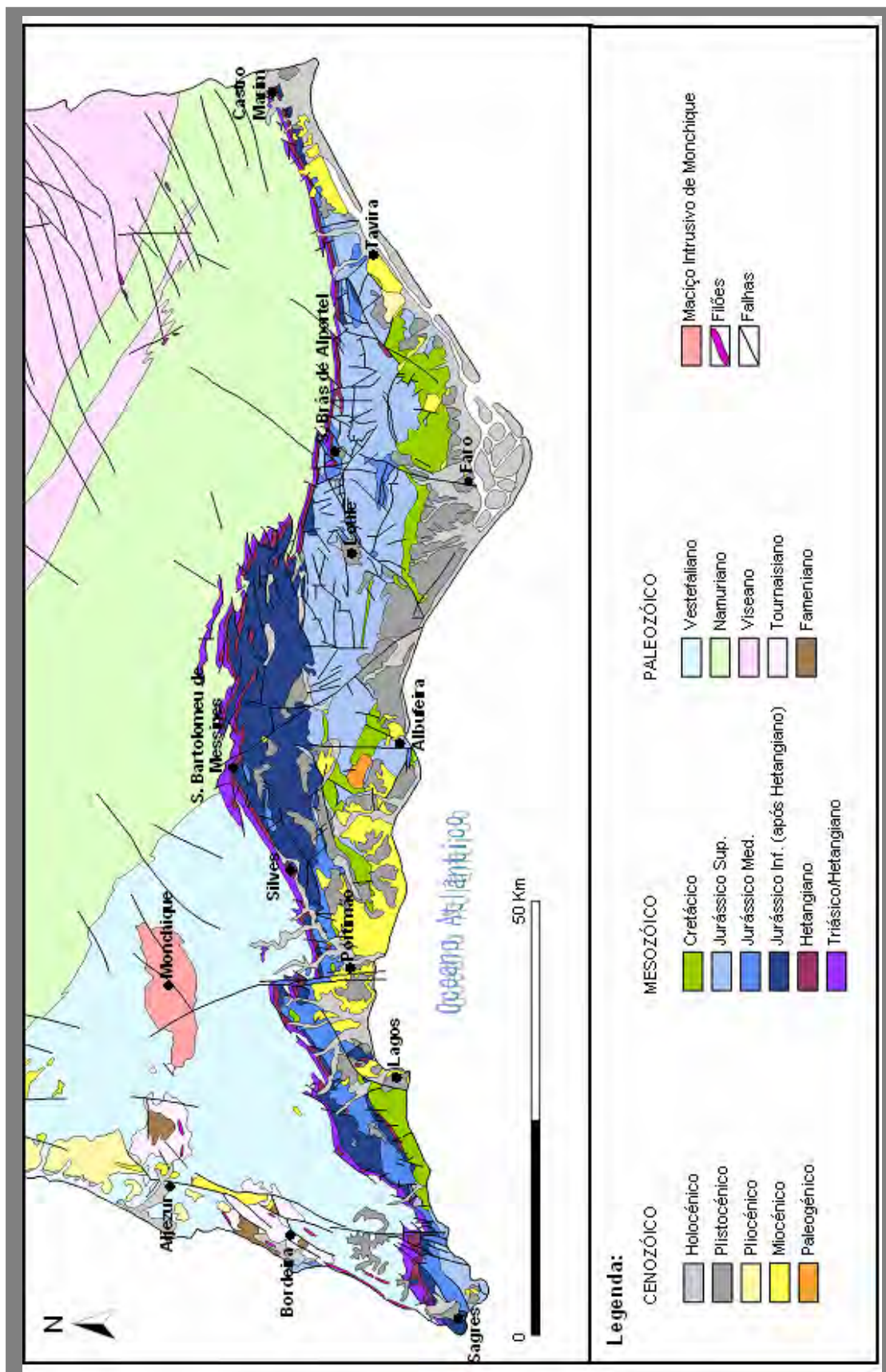
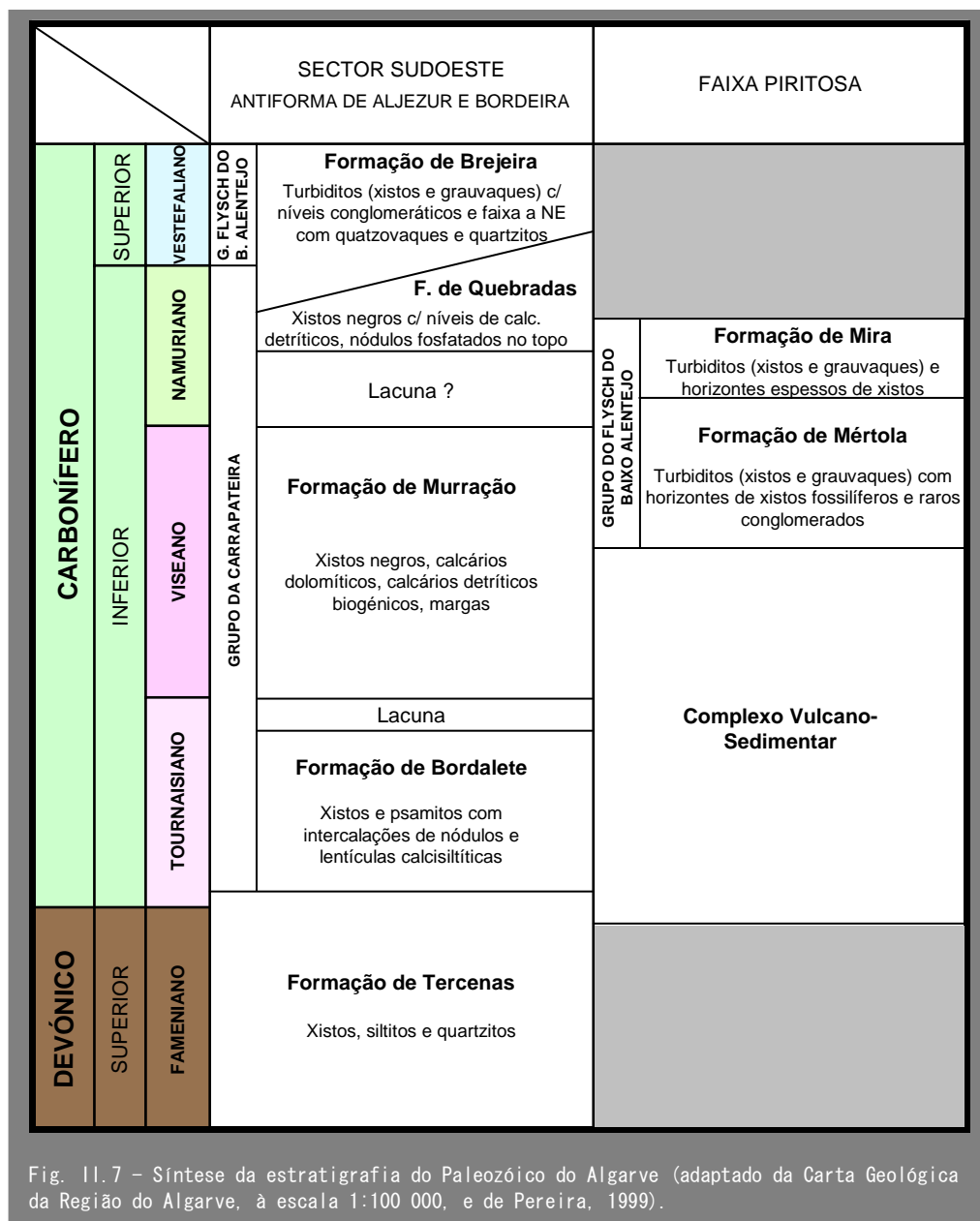


Fig. 11.6 - Mapa Geológico da Região do Algarve (adaptado da Carta Geológica de Portugal, à escala 1:500 000. Oliveira *et al.*, 1992).

A unidade base do Grupo da Carrapateira é a Formação de Bordaleta, do Tournaisiano (Oliveira, 1983; Pereira, 1999), que corresponde a uma sequência terrígena constituída por xistos de cor cinzenta escura com laminações sedimentares de siltitos e de passagens de xistos negros carbonosos. Refira-se ainda a presença de lentículas e nódulos siliciosos com pirite (Oliveira, 1984, 1990).



Segue-se a Formação de Murração (Viseano, Pereira, 1999), caracterizada por uma elevada heterogeneidade, vertical e lateral, de litologias. O bordo sul do Antiforma da Bordeira é mais carbonatado, formado por xistos negros por vezes piritosos e calcários margosos ou siliciosos dolomíticos, enquanto no bordo nordeste do Antiforma da Bordeira

e bordo leste do Antiforma de Aljezur a unidade é predominantemente pelítica, com raros calcários, sugerindo o aprofundamento do meio de deposição para leste (Oliveira, 1984).

A Formação de Quebradas (Namuriano médio a Vestefaliano inferior, Pereira, 1999) ocorre em ambos os antiformas e é constituída por xistos negros piritosos e carbonosos, com intercalações de calcários siliciosos, bancadas e nódulos ferro-manganesíferos, lentículas siliciosas, siltitos e horizontes com nódulos fosfatados no topo.

A Formação de Brejeira (Namuriano superior ao Vestefaliano inferior, Pereira, 1999) pertence ao Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo sendo formado por uma sequência turbidítica com importante variação de fácies de NE para SW. A nordeste ocorrem arenitos maduros (chegando a ser quartzitos impuros) alternando com xistos argilosos acinzentados e para sudoeste, a relação areia / argila vai progressivamente diminuindo, tornando-se os xistos mais importantes que os grauvaques (Oliveira, 1992). O limite estratigráfico inferior desta formação, sendo um limite diacrónico (Oliveira, 1983), coincide com o aparecimento dos primeiros níveis de quartzitos impuros.

II.3.2.1.1.2 Faixa Piritosa

A unidade mais antiga da Faixa Piritosa representada na região do Algarve é o Complexo Vulcano-Sedimentar de idade Tournaisiano. Ocorre apenas no bordo nordeste do Algarve, no Anticlinal de Alcútim, saindo já da área abrangida pelo mapa geológico.

A maior parte dos terrenos carboníferos da Faixa Piritosa pertencem ao Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo que são sequências turbidíticas espessas (com mais de 5000 m de espessura) dispostas numa sucessão tipo *flysch* progradante para sudoeste (Oliveira, 1992; Oliveira *et al.*, 1979; Oliveira, 1983). A sua litologia, bastante monótona em todo o Algarve, é quase exclusivamente constituída por bancadas alternantes de xistos e grauvaques podendo, ainda, conter quartzitos, conglomerados e raramente calcários (Ribeiro *et al.*, 1979; Teixeira, 1980). A idade das formações tem sido estabelecida pela presença de goniatites.

O Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo, na Faixa Piritosa, é constituído pelas formações de Mértola e de Mira. A formação mais recente deste grupo é a formação de Brejeira que apenas ocorre no Sector Sudoeste. As 3 formações dispõem-se, da mais antiga para a mais recente, de NE para SW, paralelamente à Faixa Piritosa e ao limite entre a ZOM e a ZSP, registando um desenvolvimento progressivo da área de sedimentação (Oliveira, 1983). As unidades do Grupo do *Flysch* foram inicialmente definidas e descritas em Oliveira *et al.* (1979).

A Formação de Mértola (Viseano superior, Oliveira, 1984) aflora no nordeste algarvio e consiste numa sequência turbidítica com alternância de grauvaques, siltitos, pelitos e intercalações de conglomerados com calhaus dispersos em matriz grauvacóide.

A Formação de Mira (Namuriano) é a maior unidade aflorante na região do Algarve, constituindo o substrato das formações mesozóicas algarvias situadas a leste de

S. Bartolomeu de Messines. Tem características turbidíticas semelhantes às da Formação de Mértola, mas com maior escassez de grauvaques ou outras fases proximais (Oliveira *et al.*, 1979; Oliveira, 1983).

II.3.2.1.2 PALEOGEOGRAFIA

A Formação de Tercenas, unidade mais antiga (Fameniano a Tournaisiano basal) da ZSP no Algarve, possui um carácter detrítico e tem sido interpretada como depositada em ambiente mareal ou submareal com passagem gradual para ambientes mais superficiais e energéticos, como é sugerido pela presença de brechas e de estratificação entrecruzada planar (Oliveira, 1984, 1990) representando, portanto, uma sucessão regressiva.

As fácies sedimentares do Grupo da Carrapateira (no Sector Sudoeste) depositaram-se numa plataforma carbonatada distal (Manuppella, 1992). As características litológicas e sedimentares da primeira unidade do grupo (Formação de Bordaleta) apontam para um ambiente de deposição em águas calmas, por vezes instáveis ou redutoras, o que poderá reflectir uma certa instabilidade tectónica (Oliveira, 1983). Esta deposição de xistos e siltitos sobre as areias da Formação de Tercenas aponta para uma transgressão geral durante o Tournaisiano médio. Seguiu-se uma tendência regressiva durante o Tournaisiano superior, como é sugerido pelos siltitos com estratificação entrecruzada no topo da Formação de Bordaleta.

Os dolomitos bioclásticos e xistos piríticos da Formação de Murração são consistentes com a deposição numa plataforma carbonatada subtidal (Oliveira, 1990) que pode ter migrado para norte para um ambiente deposicional mais profundo, como sugere o aumento de xistos no antiforma de Aljezur.

Os dolomitos bioclásticos e xistos da Formação de Quebradas foram depositados num ambiente calmo, redutor e de águas pouco profundas (Oliveira, 1984). No topo, a ocorrência de fosfatos em nódulos conglomeráticos reflecte retrabalhamento sinsedimentar, associado a instabilidade tectónica, durante o Namuriano superior. Esta interpretação de fácies é reforçada pela litogeoquímica dos dolomitos e pelo conteúdo carbonáceo dos xistos negros que evidenciam um aumento em matéria orgânica da base da Formação de Murração para o topo da Formação de Quebradas. Deste modo, Bordeira e Aljezur foram locais de ambiente progressivamente mais superficial durante o Viseano e de aprofundamento do meio marinho a partir do Namuriano inferior (Oliveira, 1990). Os turbiditos de Brejeira assentam, em geral, em disconformidade sobre a Formação de Quebradas, indicando erosão submarina local associada ao tectonismo dirigido para sul.

Em resumo, no Sector Sudoeste é possível detectar dois impulsos regressivos (no Fameniano superior e no Viseano a Namuriano) e outro transgressivo (no Tournaisiano) que constituíram respostas à tectónica regional.

O Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo constitui uma sucessão de turbiditos (grauvaques, siltitos, pelitos, conglomerados) formada por fluxos de densidade

associados a sedimentação gravítica, com progradação para sudoeste (devido a instabilidade tectónica compressiva nessa direcção) de que resultaram descargas sucessivas de sedimentos terrígenos em vastas áreas para bacias confinadas.

Oliveira (1984, 1992) sugere a deposição dos turbiditos e conglomerados da Formação de Mértola em zonas relativamente proximais da bacia de sedimentação submarina, sendo provavelmente provenientes de um local intermédio de um delta submarino. A fonte de material detrítico foi provavelmente o Maciço de Beja (Schermerhorn, 1971) e/ou a Faixa Piritosa (Oliveira, 1983).

Estudos de paleocorrentes na região mostram transporte predominante no sentido NNW-SSE, sugerindo um transporte de detritos condicionado quer pela existência de depressões significativas herdadas da fase distensiva contemporânea da deposição do Complexo Vulcano-Sedimentar e da Faixa Piritosa, quer pelos carreamentos sin-sedimentares, com progressão para sudoeste, a partir do Viseano superior (Oliveira, 1988, 1990). Do mesmo modo, a diminuição de fragmentos vulcânicos nos grauvaques para sul indica uma área fonte para os detritos situada a norte.

A deposição da Formação de Mira, constituída por turbiditos com raras fácies proximais, deve ter ocorrido em zonas externas infra-basinais da área de sedimentação, mais longínquas das fontes alimentadoras (Oliveira, 1984, 1992).

Da observação do mapa geológico do Algarve (Fig. 11.6) constata-se uma quase total ausência de sedimentos do Pérmico e de grande parte do Triásico, facto que tem vindo a ser explicado pela ocorrência de um importante levantamento regional seguido de intensa erosão. A explicação para esse levantamento é a ocorrência de uma elevação da crosta por reajustamento isostático na zona de colisão (Ribeiro, *In* Mougenot *et al.*, 1979) durante a última fase de compressão importante que afectou Portugal ocidental, no Pérmico, e que levou à edificação da Cadeia Hercínica. Depois terá ocorrido importante extensão, que provocou um aquecimento da litosfera e sua intumescência (*doming*). Após esta fase de emolamento ter-se-á seguido uma fase de distensão, no Triásico superior e Jurássico inferior, durante a qual se iniciou a deposição na Bacia Algarvia.

11.3.2.2 MESOZÓICO - ORLA ALGARVIA

A Orla Algarvia é constituída por uma bacia sedimentar, de direcção aproximada ENE-WSW, onde se depositaram cerca de 4000 m de sedimentos de idade meso-cenozóica. A bacia desenvolve-se na parte emersa do continente entre o Cabo de S. Vicente e o Rio Guadiana que representa a fronteira luso-espanhola. Os terrenos mais antigos da bacia assentam em discordância angular, por vezes acompanhada por falha, sobre os metassedimentos do soco paleozóico como resultado dos dobramentos hercínicos e da intensa erosão do maciço antigo que actuou durante o Pérmico.

O afloramento da Praia do Telheiro (Fig. 11.8) é o mais espectacular para se observar a discordância entre os sedimentos carboníferos marinhos (Complexo xisto-grauváquico) da ZSP e os sedimentos triásicos continentais que representam o início do preenchimento da Bacia Algarvia. Essa superfície de descontinuidade materializa o hiato entre os Ciclos de Wilson varisco e alpino.



11.3.2.2.1 DESCRIÇÃO DE UNIDADES DO TRIÁSICO – JURÁSSICO

11.3.2.2.1.1 Triásico – Sinemuriano (Jurássico inferior)

Embora Almeida & Carvalho (1983–85) tenham encontrado evidências de uma formação detrítica pós-Orogenia Varisca que atribuíram ao Pérmico, considera-se, em geral, que o enchimento da bacia teve início no Triásico superior com a deposição de uma unidade detrítica genericamente designada por Grés de Silves (Choffat, 1887). Trata-se de sedimentos continentais de cor vermelha característica que se depositaram na periferia do Maciço Hespérico e actualmente afloram numa estreita faixa aproximadamente contínua por todo o Algarve. No conjunto, o complexo Triásico forma um monoclinal de direcção E-W e com inclinação geral para sul.

Após os trabalhos de Palain (1976) e Rocha (1976) os Grés de Silves (*s. l.*) foram subdivididos em 3 membros: Arenitos de Silves, Complexo margo-carbonatado de Silves (ou Pelitos, calcários e evaporitos de Silves) e Complexo vulcano-sedimentar (Manuppella *et al.*, 1984; Manuppella, 1992).

A descrição das unidades do Triásico-Jurássico pode ser acompanhada pela consulta do quadro síntese da estratigrafia (Fig. 11.9).

Os Arenitos de Silves (Triásico inferior? - Triásico superior; Rocha, 1976) correspondem às unidades AA e AB1 de Palain (1976) e à parte inferior dos “Grés de Silves” segundo Choffat (1887). Caracterizam-se por uma configuração lenticular na base de depósitos arenítico-conglomeráticos e pelitos vermelhos onde, por vezes, ocorrem cristais de gesso disseminados, com finas intercalações de siltitos e dolomitos (unidade AA de Palain, 1976). Os conglomerados, em geral poligénicos, contêm clastos de xistos e grauvaques provenientes de formações da ZSP e de xistos e gnaisses da ZOM (Terrinha, 1998).

A presença de ossos de *Estegocéfalos* mal preservados sugere idade do Triásico inferior para os pelitos da base da unidade que apenas afloram no Algarve central, na região de S. Bartolomeu de Messines (Rocha & Rey *in* Terrinha, *et al.*, 2006) e geralmente designados por Argilas de S. Bartolomeu de Messines (Manuppella, 1992).

Para o topo surgem arenitos vermelhos com estruturas sedimentares bem preservadas (termo AB1 de Palain, 1976), por vezes com pelitos vermelhos interestratificados nos leitos areníticos. A série organiza-se segundo sequências positivas, conferindo a toda a unidade uma evolução positiva.

Os Pelitos, calcários e evaporitos de Silves (Triásico superior - Hetangiano) correspondem à parte superior dos “Grés de Silves” de Choffat (1887). Sobrepõem-se aos Arenitos de Silves sem discordância aparente, sendo esse limite definido com base em critérios cartográficos, geralmente correspondendo à passagem dos arenitos vermelhos aos pelitos vermelhos e esverdeados sobrejacentes (Rocha, 1976).

A litofácies dominante na base é de argilitos siltosos vermelhos ou violáceos, por vezes esverdeados, em bancadas espessas, com intercalação de níveis descontínuos de siltitos, arenitos finos e dolomitos (Oliveira, 1992), com correspondência ao termo AB2 (Palain, 1976). É uma série com granulocalibragem positiva enriquecendo-se progressivamente em carbonatos para o topo, onde aparecem calcários dolomíticos com carácter descontínuo ou lenticular (termo AB3 de Palain, 1976). Pelo contrário, a fácies de pelitos vermelhos aflora continuamente de uma ponta à outra da bacia.

Os pelitos desta unidade, com comportamento plástico, têm uma grande importância na estruturação posterior da bacia pela criação de horizontes de deslocamento e produção de uma tectónica salífera com a geração de diapiros (Terrinha, 1998). Formaram-se rochas evaporíticas que afloram apenas a sul da linha tectónica que se prolonga por Sagres - Algoz - Tavira e que compreende as falhas de Espiche, Algibre e Boavista. Algumas dessas rochas evaporíticas são actualmente exploradas como é o caso da mina situada no diapiro de Loulé, no Algarve central.

A unidade termina, em geral, por um conjunto de margas bicolores, dolomítico na base, e rico em fragmentos de conchas.

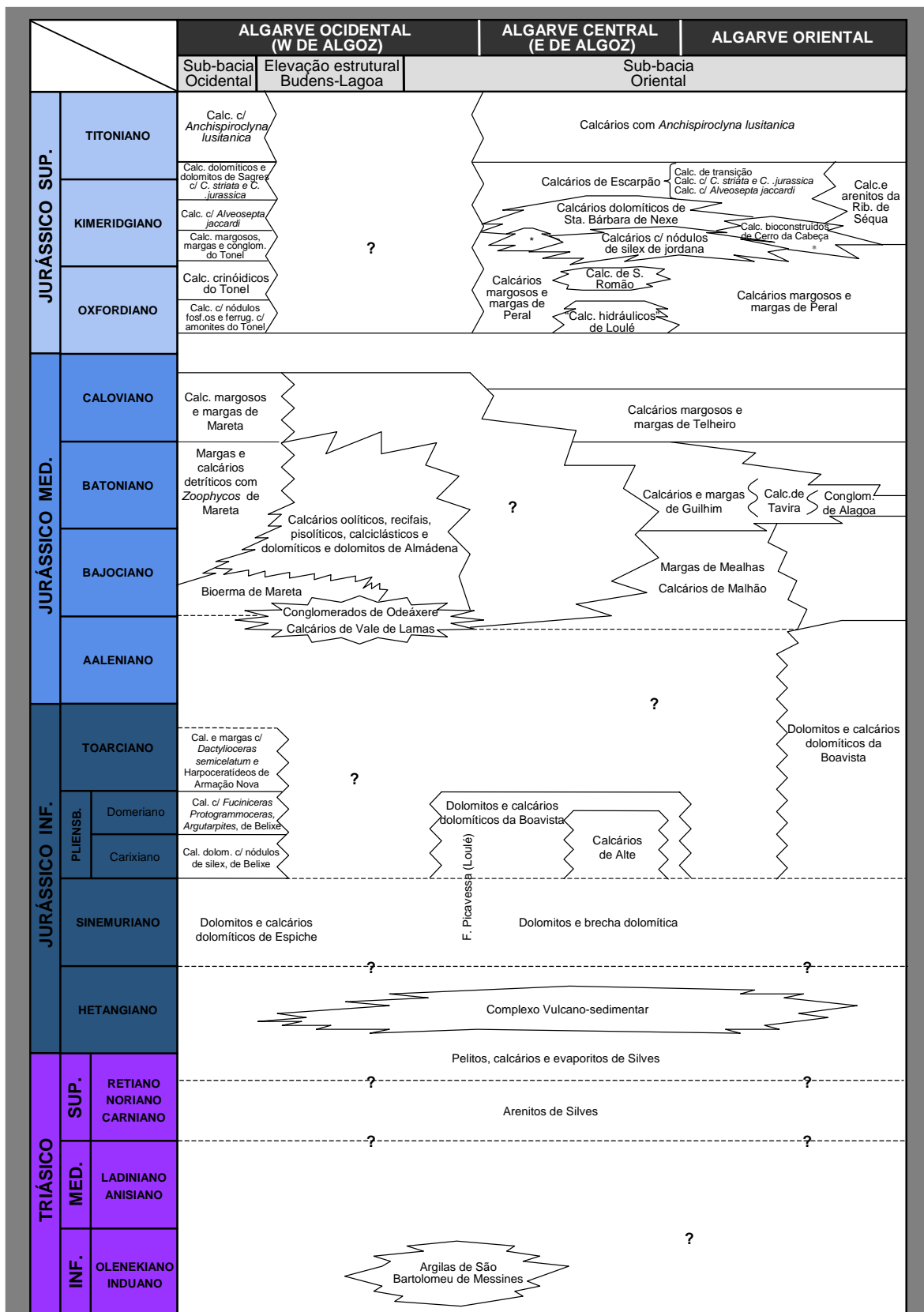


Fig. II.9 – Síntese da estratigrafia das unidades do Triásico a Jurássico superior da Bacia Algarvia. Adaptado da Carta Geológica da Região do Algarve, à escala 1:100 000 (Manuppella, 1992) e de Rocha & Rey in Terrinha *et al.* (2006).

Ao Complexo Vulcano-Sedimentar (Hetangiano - Sinemuriano) foi atribuída a idade de 198 Ma (datação por $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, Verati *et al.*, 2005). É o primeiro episódio magmático intracontinental de uma série de 3 ciclos magmáticos mesozóicos, descritos por Martins (1991) para as Bacias Mesozóicas de Portugal.

No Algarve a actividade vulcânica ocorreu simultaneamente com a sedimentação continental, encontrando-se por isso níveis sedimentares da base do Jurássico intercalados nos vulcanitos. Corresponde à unidade C de Palain (1976) e é constituído essencialmente por escoadas de basaltos toleíticos continentais e piroclastos (cinzas, lapili, bombas), intercaladas com margas bicolores e ricas em fragmentos irregulares de calcário e dolomito de dimensão variada.

A presença importante de fragmentos líticos nos depósitos piroclásticos evidencia a sua natureza hidromagmática, representando a frequência e explosividade da interacção água/magma. Estas características sugerem a presença de corpos de água superficiais (lagos, lagunas, zonas pantanosas) ou de níveis friáticos (Martins *et al.* /n Terrinha *et al.*, 2006). Por vezes nas brechas estão englobados blocos de tufos vulcânicos, o que demonstra a ocorrência de mais do que uma fase de vulcanismo explosivo. As condutas alimentadoras deste vulcanismo como chaminés, diques e soleiras, são raras e nunca foram reconhecidos quaisquer centros eruptivos (Martins *et al.* /n Terrinha *et al.*, 2006).

Normalmente a sequência vulcano-sedimentar termina por uma fina camada (< 1 m) de pelitos vermelhos, na passagem aos dolomitos do Sinemuriano (Oliveira, 1992).

Os Dolomitos e calcários dolomíticos (Sinemuriano, Rocha, 1976) representam as primeiras fácies verdadeiramente marinhas do Mesozóico algarvio. A espessura da unidade varia de 100–200 m, a oeste, e 500 m, a leste (Rocha, 1976, Terrinha, 1998), sugerindo que uma subsidência diferencial da bacia teve início neste período. A maior espessura desta série dolomítica ocorre entre Silves e Querença, estando condicionada a apenas alguns afloramentos no Sotavento Algarvio, provavelmente resultante de acção tectónica.

Os afloramentos da unidade apresentam grande uniformidade litológica em todo o Algarve, caracterizados por dolomitos e calcários dolomíticos maciços, finamente cristalinos ou de aspecto sacaróide. Assentam em concordância sobre a série argilo-margosa do Hetangiano e contactam com a formação suprajacente geralmente por falha, e raramente por discordância, mas em geral não se observa continuidade na sedimentação (Silva, 1984). Os seus limites superior e inferior são heterócronos ao nível da bacia.

Os dolomitos sinemurianos formam as camadas mais resistentes da Orla Algarvia, constituindo uma crista topográfica de direcção W-E que se estende por todo o barrocal algarvio. Os contrastes de dureza destas rochas com os pelitos de Silves originam relevos do tipo mesa, bem marcados na morfologia da região, de que são exemplo a Rocha da Pena e Rocha de Messines.

II.3.2.2.1.2 Jurássico inferior (Pliensbaquiano a Toarciano)

Terrinha (1998) sugere que a evolução da Bacia Algarvia a partir do Pliensbaquiano inferior, terá acontecido por estiramento da litosfera em regime transtensivo associado a uma disposição em *pull-apart*, na dependência do movimento sinistrógiro entre a África e a Ibéria. A movimentação tectónica originou a estruturação da bacia compartimentando-se em sub-bacias com domínios sedimentares diversificados e variações de fácies, por vezes, muito acentuadas (Manuppella *et al.* (1987a; Manuppella, 1992). O grau de subsidência das sub-bacias foi também distinto, como sugere a espessura das séries sedimentares do Jurássico inferior, de apenas 150 m, a oeste, e de 500–600 m na região leste e central do Algarve (Terrinha, 1998).

Os três domínios tectono-sedimentares diferenciados são (Fig. II.10):

1. Sub-bacia Ocidental, a oeste do acidente de Sinceira (Falha de Aljezur)
2. Elevação Estrutural de Budens-Lagoa, entre as falhas de Aljezur e de Portimão
3. Sub-bacia Oriental, a oeste da Falha de Portimão, na região de Lagoa – Tavira.

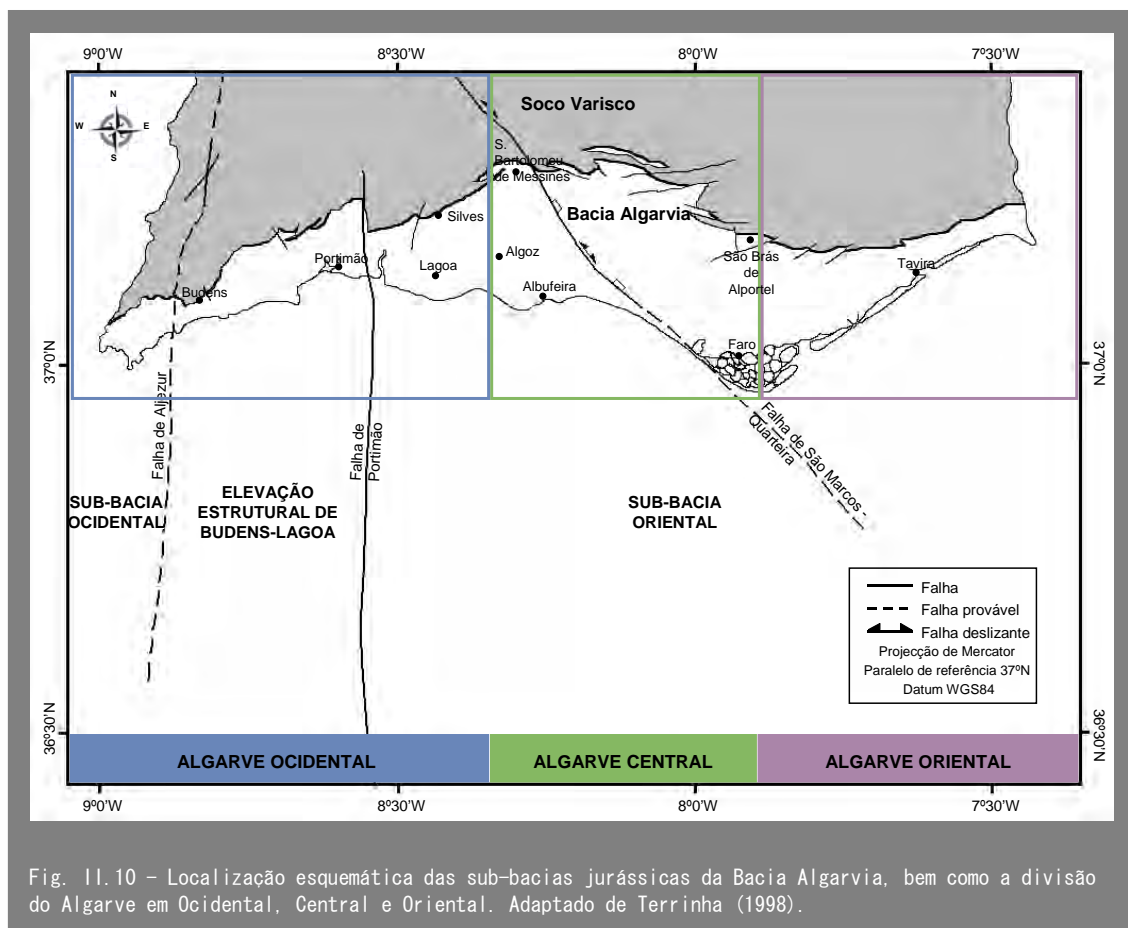


Fig. II.10 – Localização esquemática das sub-bacias jurássicas da Bacia Algarvia, bem como a divisão do Algarve em Ocidental, Central e Oriental. Adaptado de Terrinha (1998).

O Jurássico caracteriza-se pela deposição de rochas carbonatadas mais ou menos margosas consoante o ambiente sedimentar, com manifestações tectónicas distensivas registadas pela presença de conglomerados intercalados nas megasequências do Jurássico

(inferior, médio e superior), além de várias superfícies de descontinuidade com presença de oólitos ferruginosos, grãos de glauconite e fosfatos (Manuppella *et al.*, 1987a). A série de calcarenitos do Jurássico inferior sucede-se em continuidade de sedimentação aos dolomitos e calcários dolomíticos do Sinemuriano, estando representada de forma abundante no Algarve Central, mas é reduzida no Algarve Ocidental e Oriental.

Embora não aceite pela *International Commission on Stratigraphy*, na descrição das unidades do Jurássico inferior falar-se-á nos termos Carixiano e Domeriano como subdivisões do Pliensbaquiano, porque é assim referido em numerosos trabalhos e porque a transição marca acontecimentos paleogeográficos importantes.

11.3.2.2.1.2.1 Sub-bacia Ocidental

Os sedimentos do Pliensbaquiano – Toarciano estão confinados ao extremo oeste (Sagres) e a sua descrição foi feita em dois cortes (Forte do Belixe e Armação Nova) onde os vários estádios são bem caracterizados pela presença de amonites (Rocha, 1976).

A unidade mais antiga é a dos Calcários dolomíticos com nódulos de silex da Praia de Belixe (Pliensbaquiano inferior – Carixiano) constituída por bancadas espessas de calcário dolomítico com nódulos de silex alternantes com bancadas menos espessas de calcário margoso, por vezes com crinóides e, no topo, calcário finamente cristalino, com nódulos de silex e braquiópodes. Sobre o processo de formação e deformação dos nódulos de silex na Praia do Belixe veja-se Ribeiro & Terrinha (2007).

Segue-se a unidade de Calcários cristalinos compactos de Belixe (Pliensbaquiano superior – Domeriano) datada pela presença de amonites *Protoammoceras* sp., *Fucinoceras* sp. e *Argutarpites* sp. É constituída na base por calcário finamente cristalino, passando a margoso e depois a arenoso no topo.

Os Calcários margosos e margas de Armação Nova formam uma unidade margo-carbonatada amarelada, ligeiramente detrítica. A presença de *Dactylioceras semicelatum* e Harpoceratídeos permitiu atribuir-lhe a idade do Toarciano inferior (Rocha, 1976).

11.3.2.2.1.2.2 Sub-bacia Oriental

A principal unidade é a de Dolomitos e calcários dolomíticos de Boavista que, da base para o topo, engloba dolomitos e calcários dolomíticos, calcários oolíticos e conglomerados e calcários e conglomerados com nódulos de silex (Oliveira, 1992).

Esta série de calcarenitos está mal representada no Algarve Oriental aflorando apenas no núcleo de estruturas anticlinais diapíricas como em Boavista (a noroeste de Tavira). A unidade é considerada correlativa dos dolomitos e calcários dolomíticos de Espiche, mas no extremo leste do Algarve admite-se que o seu limite superior possa atingir a base do Aaleniano uma vez que sobre ela assentam, sem discordância aparente,

calcários com *Lucasella cayeuxi*, uma espécie que parece situar-se no Aaleniano-Bajociano basal (Oliveira, 1992). No entanto, no Algarve Central a idade da unidade não deverá ir além do final do Domeriano.

No sector central os sedimentos de idade provável Carixiano-Domeriano (Manuppella, 1992) foram identificados na Serra da Picavessa, um relevo vigoroso N-S, desde a Ribeira de Algibre até Salir (a norte de Loulé). Nesta serra a série carbonatada foi designada por Formação da Picavessa (Oliveira, 1992), formada na base por brechas dolomíticas e, no topo, por bancadas espessas de dolomitos. Estudos apontam para um carácter penecontemporâneo dos dolomitos e para limites diacrónicos da unidade.

Os Calcários de Alte, identificados em Manuppella (1992) como uma unidade individualizada na Formação da Picavessa, são formados por calcários calciclásticos com raras intercalações recifais e micronódulos de silex, terminando em calcários oolíticos com foraminíferos bentónicos e algas dasicladáceas.

II.3.2.2.1.3 Jurássico médio (Aaleniano a Caloviano)

A ausência de sedimentos do Toarciano médio e superior (base do Aaleniano?) corresponde a uma lacuna estratigráfica, sendo o recomeço da sedimentação caracterizado por sedimentos recifais. Apenas na Boavista se observa um registo sedimentar mais contínuo nesse período, formado por bancada espessa de dolomitos com fósseis do Carixiano e Aaleniano-Bajociano (Oliveira, 1992). Em seguida apresenta-se uma breve descrição dos litótipos do Jurássico médio.

II.3.2.2.1.3.1 Sub-bacia Ocidental

No Algarve Ocidental, a plataforma carbonatada proximal é subdividida por uma barreira recifal em dois domínios: 1) a plataforma interna (fácies confinada) e 2) a plataforma externa (fácies aberta). Inicialmente os 2 domínios foram descritos em Sagres (Rocha, 1976) onde as condições dos afloramentos, ao longo das escarpas costeiras, são excelentes.

Os primeiros depósitos do Jurássico médio (Aaleniano – Bajociano inferior) têm características recifais e apenas são visíveis na Praia da Mareta sob a forma de dois biostromas carsificados (Bioerma da Mareta), formados por numerosos polipeiros, placas e radíolas de ouriços, crinóides, braquiópodes, lamelibrânquios, gasterópodes e algas.

A unidade de Calcários oolíticos, recifais, pisolíticos, calciclásticos e dolomíticos de Almádena (Aaleniano – Caloviano?; Rocha, 1976), encontra-se bem exposta ao longo das escarpas da Praia do Belixe e da Gilheta, e na Praia da Mareta. Corresponde à fácies de plataforma interna que se estende de Almádena até Albufeira, passando pelo alto estrutural de Budens-Lagoa que separa as duas sub-bacias. De acordo

com Rocha & Rey *in* Terrinha *et al.* (2006), englobam-se nesta unidade os Calcários de Vale de Lamas e os Conglomerados de Odeáxere da base, referidas em Manuppella (1992).

Enquanto na zona ante-recifal se desenvolviam fácies de calcários oolíticos, com elementos provenientes da destruição do recife, no domínio externo de mar aberto as fácies pelágicas, hoje visíveis apenas na Praia da Mareta, são essencialmente constituídas por calcário finamente detrítico rico em *Zoophycos* (unidade de Margas e calcários detríticos com Zoophycos da Praia da Mareta), de idade Bajociano superior – Batoniano. São margas cinzentas e calcários detríticos de cor amarelada, mais ou menos compactos, com raras amonites, depositados sobre os bioermas carsificados.

Sobre a unidade anterior depositou-se uma sequência pelágica monótona, designada por Calcários e margas da Praia da Mareta (Caloviano). Trata-se de um equivalente lateral da Formação do Telheiro existente na Sub-bacia Oriental. As fácies calovianas são margosas na base e mais enriquecidas em componente carbonatada e detrítica para o topo, onde são essencialmente constituídas por calcários margosos compactos. Predominam faunas planctónicas e nectónicas (amonites, belemnites) relativamente às bentónicas, ocorrendo frequentemente gesso e nódulos limonitizados.

Na passagem Caloviano-Oxfordiano ocorreu uma regressão marcada por uma superfície de erosão que corta obliquamente as bancadas do Caloviano médio e superior e que pode ser observada nas praias da Mareta, Baleeira e Gilheta, e no Forte de Belixe (Oliveira, 1984). A superfície de erosão, materializada por um horizonte ferruginoso e fosfatado contendo amonites retrabalhadas, tem vindo a ser descrita em todas as bacias mesozóicas ibéricas como a “regressão Caloviana” (Rocha, 1976; Manuppella, 1988).

11.3.2.2.1.3.2 Sub-bacia Oriental

Na Sub-bacia Oriental, os sedimentos do Jurássico médio afloram no núcleo de estruturas anticlinais em Tavira, Boavista, Guilhim – Estói e Loulé, geralmente relacionadas com tectónica salífera ou em regiões mais próximas da flexura de Alibre, em estruturas complexas como a que ocorre em S. Brás de Alportel. As unidades são descritas em pormenor por Oliveira (1992).

Os Calcários do Malhão (Aaleniano? - Bajociano) afloram principalmente na região de Faro e Tavira e são formados por sucessões de calcários oolíticos, micríticos e calciclásticos seguidos de conglomerados monogénicos intercalados com calcários bioclásticos com filamentos e nódulos de silex. A sucessão termina com margas e calcários margosos com amonóides (Margas de Mealhas) apenas observadas em Mealhas, a norte de S. Brás de Alportel.

A unidade de Calcários e margas de Guilhim (Batoniano inferior a médio) ou Formação de Guilhim, é constituída por calcários oolíticos e calciclásticos com intercalações conglomeráticas e, no topo, por margas azul-acinzentadas com amonóides. Os melhores afloramentos localizam-se no anticlinal de Guilhim (norte de Faro) e na

margem esquerda do rio Séqua. Os Calcários de Tavira e os Conglomerados de Alagoa assinalados entre Tavira e Cacela (Manuppella, 1992) devem corresponder a equivalentes laterais da Formação de Guilhim (Rocha & Rey *in* Terrinha *et al.*, 2006).

A passagem Batoniano–Caloviano, com ausência de sedimentos do Batoniano superior, é marcada pela presença de uma superfície ferruginosa que bisela as formações subjacentes e que aumenta de importância para norte e para leste (Oliveira, 1992).

Os Calcários margosos e margas do Telheiro (Caloviano), ou Formação do Telheiro, existentes principalmente entre S^{ta} Bárbara de Nexe e Estói, situam-se quase sempre nos núcleos de anticlinais salíferos ou de grandes dobras provocadas pelas sucessivas fases compressivas béticas, a sul da flexura de Algibre. A unidade assenta em discordância angular ravinante sobre as unidades jurássicas anteriores e é formada por margas cinzentas e amareladas seguidas de calcários margosos mais detríticos para o topo, onde ocorrem intercalações areníticas (Rocha e Marques, 1979). No topo, a passagem aos sedimentos oxfordianos faz-se através de um pequeno nível de calcário compacto, conglomerático na base, que ravina as camadas calovianas e termina por uma superfície de descontinuidade ferruginosa (*hard-ground*) com raros fósseis (Marques & Rocha, 1988).

II.3.2.2.1.4 Jurássico superior (Oxfordiano a Titoniano)

II.3.2.2.1.4.1 Sector a oeste de Algoz

(= Sub-bacia Ocidental e Elevação Estrutural de Budens-Lagoa)

O Jurássico superior está bem exposto em alguns afloramentos litorais, entre o Cabo de S. Vicente e Lagos, descritos em Oliveira (1984). Inicia-se com a deposição de Calcários com nódulos fosfatados e ferruginosos com amonites da Praia do Tonal (Oxfordiano médio), apenas visíveis na região de Sagres, onde assenta em ligeira discordância angular sobre os calcários margosos do Caloviano. É constituída por calcários margosos e conglomerados calcários, com nódulos ferruginosos ou fosfatados e abundantes fragmentos fósseis rolados com evidências de fenómenos de reelaboração, concentração e ressedimentação. As associações faunísticas consistem em nautilóides, crinóides e amonóides, de que se destaca os *Kosmoceras* sp. (Rocha, 1976).

Segue-se a unidade de Calcários crinóidicos da Praia do Tonal (Oxfordiano médio - Kimeridgiano), formada por calcários oolíticos, compactos e esbranquiçados, lateralmente dolomitizados e com abundantes fragmentos de crinóides e também coraliários, lamelibrânquios e dasicladáceas indeterminadas.

A unidade de Calcários argilosos, margas e conglomerados da Praia do Tonal (Kimeridgiano) é constituída por calcários margosos com intraclastos, litoclastos e microfendas de dissecação, margas, níveis de “calhaus negros”, alguns níveis conglomeráticos e microfauna. Outra unidade kimeridgiana é a dos Calcários com *Alveosepta jaccardi* da Praia do Tonal formada por calcários margosos compactos, em

bancadas espessas, com raras intercalações margosas, “calhaus negros” e fauna abundante (foraminíferos, estromatoporídeos, ostracodos, etc.) (Rocha, 1976).

Seguem-se os Calcários dolomíticos e Dolomitos de Sagres (ou Dolomitos e calcários com *C. striata* e *C. jurassica* em Manuppella, 1992) de idade Kimeridgiano – Titoniano. É constituída por calcários compactos, dolomíticos na base, passando a dolomitos maciços, cristalinos, no topo, e com abundantes foraminíferos bentónicos. Estudos geoquímicos da unidade apontam para dolomitização secundária (Ribeiro, 2005).

Por último, ocorrem os Calcários com *Anchispyrocyclus lusitanica* (Titoniano) formados por alternância de bancadas espessas de calcários compactos, frequentemente nodulares, intraclásticos e oolíticos, alternando com calcários margosos e margas com abundantes gasterópodes, ostraídeos e carófitas (Oliveira, 1984).

11.3.2.2.1.4.2 Sector a leste de Algoz (= Sub-bacia Oriental)

As formações do Jurássico superior ocupam vasta área do Algarve Central e vão-se estreitando para leste, ocorrendo os últimos afloramentos na região da Conceição. A descrição das formações deste sector baseia-se nos trabalhos de Marques (1983), Ramalho (1985) e Manuppella *et al.* (1987a, 1987b, 1988), sintetizados em Oliveira (1992).

Localmente depositaram-se os Calcários hidráulicos de Loulé (Oxfordiano médio?) que são calcários argilosos, por vezes betuminosos, alternando com níveis argilosos finos, com maior espessura para o topo. Provavelmente esta unidade é equivalente lateral dos calcários e margas de Peral (Rocha & Rey *in* Terrinha *et al.*, 2006).

Os Calcários margosos e margas de Peral (Oxfordiano médio – Kimeridgiano inferior), assentam localmente sobre os calcários hidráulicos de Loulé ou directamente sobre formações do Caloviano. A unidade é constituída por calcários margosos e/ou arenosos compactos que alternam com margas azul-acinzentadas com amonites, belemnites, espongiários, braquiópodes, restos de plantas, etc. Marques (1983) refere duas descontinuidades na sequência pelágica, materializadas por *hard-grounds* com nódulos ferruginosos, clastos de calcário, grãos de glauconite e fósseis mais ou menos reelaborados e/ou fragmentados. O limite superior da unidade é heterócrono.

Os Calcários de S. Romão ocorrem entre o norte de Loulé e S. Brás de Alportel e correspondem a espessa unidade carbonatada individualizada no seio da unidade anterior. É formada na base por níveis de calcários compactos, oolíticos, seguidos de camadas muito ricas em corais, espongiários, crinóides, estromatólitos e, no topo, por calcários de oncóides e nódulos algares importantes.

Com idades compreendidas entre o Kimeridgiano inferior e o Kimeridgiano superior observam-se as seguintes unidades:

– Calcários com nódulos de sílex de Jordana; aflora entre os meridianos de Albufeira e Tavira e tem limites diacrónicos. É formada por calcários microcristalinos e calcários margosos com nódulos de sílex e com microfauna escassa, fragmentada e silicificada

(espongiários, coraliários, braquiópodes, crinóides, belemnites e amonóides). Lateralmente a unidade passa aos Calcários com fósseis silicificados de Foupana, com características semelhantes aos anteriores, mas sem nódulos siliciosos, e aos Arenitos e conglomerados de Moinho do Cotovio, que correspondem a uma sucessão de arenitos finos ferruginosos, conglomerados e margas quartzosas.

– Calcários bioconstruídos de Cerro da Cabeça; a base deve ser um equivalente lateral dos calcários de Jordana. Consiste em calcários compactos finos, ricos em macrofósseis bentónicos recifais (corais, estromatólitos), gastrópodes, bivalves, etc. É frequente a presença de calcário com aspecto pseudo-conglomerático na base da unidade, provavelmente resultante da acção tectónica, que é aproveitado como pedra ornamental sob a designação de “Brecha de Tavira”, explorada entre Mesquita e Tavira.

– Calcários dolomíticos de S^{ta} Bárbara de Nexe; estão bem desenvolvidos na região de Albufeira e entre Boliqueime e Moncarapacho. Provavelmente corresponde a um equivalente lateral das unidades kimeridgianas, resultante da sua dolomitização secundária, bem como da base da formação que se lhe sobrepõe. É uma unidade com limites heterócronos.

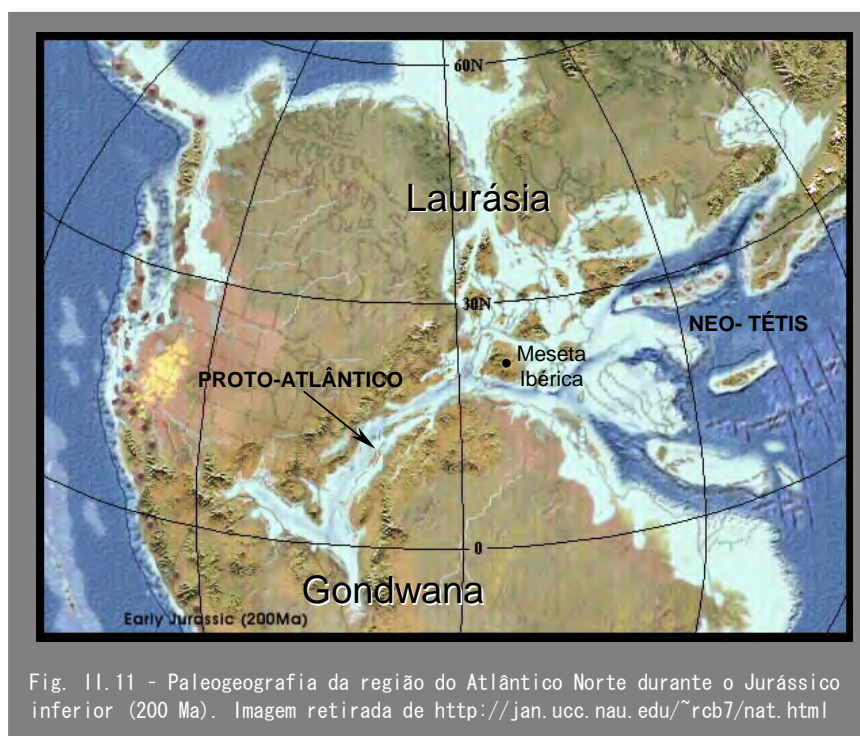
A unidade dos Calcários de Escarpão (Kimeridgiano – Titoniano) é constituída por três membros que são litologicamente semelhantes, mas que contêm associações microfossilíferas diferentes e engloba, da base para o topo: Calcários com *Alveosepta jaccardi* (calcários margosos com oncóides e *Nerinae*, alternando com margas) que se estendem desde a Carrapateira e Praia de Tonel até Tavira; Calcários com *Vaginella strata* e *Clypeina jurassica* (calcários compactos nodulares e margosos com forte componente detrítica, por vezes com *Nerineia* e oncóides) na região de Tavira; e Calcários de transição (calcários margosos compactos). Os cortes mais representativos da unidade são os de S. João da Venda a Loulé (Choffat, 1987, Pratsch, 1958) e do Escarpão (entre a Ribeira de Quarteira e Ferreiras).

No Algarve Oriental, a norte de Tavira, os Calcários de Escarpão têm grande componente detrítica, assumindo geralmente a designação particular de Calcários e arenitos de Ribeira de Séqua (Manuppella, 1992).

A unidade mais recente do Jurássico (Titoniano), os Calcários com *Anchispirocyclus lusitanica*, ocorre igualmente na Sub-bacia Ocidental, onde já foi descrita, mas aqui apresenta uma espessura muito mais importante.

II.3.2.2.2 PALEOGEOGRAFIA DO TRIÁSICO – JURÁSSICO

No final do Triásico e início do Jurássico começa a fragmentação do supercontinente Pangeia, cujos movimentos distensivos deram origem à formação de dois novos mares, o proto-Atlântico e o Neo-Tétis, após o paleo-Tétis ter desaparecido por subducção. Durante este período o território correspondente a Portugal continental situava-se na região sudoeste do maciço emerso ou Meseta Ibérica, numa zona de charneira entre duas margens quase ortogonais em distensão (veja-se Fig. II.11).



O mar que mais tarde conduziu ao oceano Atlântico causava pequenas transgressões para o interior do maciço permitindo a ocorrência de misturas de faunas boreais e tetisianas, daí a importância paleobiogeográfica das bacias portuguesas, particularmente durante o Jurássico. O domínio boreal corresponde às regiões periárticas (Canadá Ártico, Sibéria Setentrional, etc), daí se estendendo à costa pacífica da América do Norte e parte da Europa, desde a Inglaterra ao Mar Cáspio. Neste domínio são aceites as províncias boreal e sub-boreal. O domínio mesogeiano ou tetisiano corresponde ao mediterrâneo actual e às suas bordaduras sul e norte, esta última alargada à Europa alpina e à bordadura sul do cordão asiático. Neste domínio individualizam-se as províncias mediterrânea (Mediterrâneo ocidental mais ou menos coincidente com o domínio orogénico alpino) e submediterrânea (que se estende a norte da mediterrânea e engloba a bacia a norte do Tejo).

A diferenciação da Bacia Algarvia no Triásico relaciona-se com os movimentos distensivos ao longo das grandes fracturas tardi-variscas de orientação NE-SW e N-S. O bordo norte da bacia apresenta aproximadamente orientação E-W, por vezes, rejogado pelos dois grandes acidentes de Portimão e São Marcos-Quarteira. Os primeiros depósitos são de natureza continental e incluem principalmente conglomerados, arenitos e siltitos, em geral de cor vermelha característica. Na Fig. 11.12 é apresentada uma síntese da interpretação paleobiogeográfica das unidades do Triásico-Jurássico.

Os Arenitos de Silves correspondem a depósitos continentais, aluvionares que se formaram sob condições climáticas semi-áridas (Palain, 1976). A sua cor vermelha está ligada a um clima quente com estações alternadamente húmidas e secas. Os períodos

chuvosos curtos, responsáveis pela formação de aluviões com elementos provenientes do soco, teriam sido alternados com períodos secos durante os quais precipitavam calcite e gesso (Palain, 1976). Este tipo de depósitos do final do Triásico tem uma distribuição generalizada e são comumente designados por *red beds*. Sobre eles depositaram-se evaporitos e calcários dolomíticos que indicam o início da invasão da bacia pelo mar.

		AMBIENTE DE SEDIMENTAÇÃO			T – R CICLOS	PALEOBIOGEOGRAFIA	
		Sub-bacia Ocidental	Elevação Estrutural	Sub-bacia Oriental			
JURÁSSICO SUPERIOR	TITONIANO	Plataforma interna de fraca energia, quase sempre não confinado, com influências continentais	(Erosão)	Plataforma interna de fraca energia, quase sempre não confinado, com influências continentais	Regressão	Mar epicontinental permanente a W do Maciço Hespérico, permitindo a mistura de faunas boreais e tetisianas. Mas mantém-se o domínio sub-Mediterrâneo devido à maior abundância de amonites tetisianas.	
	KIMERIDGIANO			Fácies pelágicas mais proximais (litorais) numa plataforma carbonatada interna	Trangressão		
	OXFORDIANO	Plataforma carbonatada interna com ligação ao mar, energia média com desenvolvimento de bioconstruções recifais		Fácies pelágicas de plataforma externa de mar aberto, com regime de correntes			
JURÁSSICO MÉDIO	CALOVIANO						
	BATONIANO	domínio externo, pelágico ou transrecifal, de águas profundas	domínio interno, de fácies lagunar ou ante-recifal	Fácies hemipelágica	A W ocorrem várias superfícies de erosão. A E há variações do nível do mar no Jurássico inferior	Provincia sub-mediterrânea do domínio tetisiano, com associações de amonites tipicamente tetisianas, apesar de ter existido pequena percentagem de espécies sub-boreais . Mar epicontinental intermitente	
	BAJOCIANO			Plataforma interna com alternância de fácies confinada e hemipelágica	A W ocorre emersão e carsificação subaérea		
	AALENIANO						
	TOARCIANO	Plataforma carbonatada externa, hemipelágica	Plataforma interna, por vezes confinada	Plataforma interna confinada, com marcada subsidência, hemipelágica	Ligeira regressão na linha de costa		
PUENSBAGIANO	Domeriano				Trangressão	As transgressões dos 2 mares originaram a comunicação entre Mesogeia e Europa Boreal, facilitando a migração de faunas. Aparecem as primeiras amonites boreais no Algarve.	
	Carixiano					As primeiras amonites penetram no Algarve. São associações que pertencem à provincia sub-Mediterrânea do domínio tetisiano. A bacia Algarvia era parte integrante da Mesogeia	
JURÁSSICO INFERIOR	SINEMURIANO	Plataforma carbonatada, ambiente marinho pouco profundo			Rifting, aumento de subsidência com abertura ao mar	O Tétis e o Proto-Atlântico eram bacias epicontinentais interiores	
	HETANGIANO	Marinho litoral ou lagunar marinho-litoral, pouca profundidade, com depocentros evaporíticos			Pré-rifting e episódio de uplift com vulcanismo fissural		
TRIÁSICO		Continental, fluvial			Início da tectónica distensiva que levou à fragmentação da Pangeia		

Fig. 11.12 – Síntese da interpretação da litostratigrafia do Triásico-Jurássico, em termos de ambiente de sedimentação, ciclos transgressivo-regressivos e paleobiogeografia.

A unidade de Pelitos, calcários e evaporitos de Silves representa uma fácies de transição (fase de *pré-rifting*), depositada num meio de sedimentação marinho litoral (Rocha, 1976) ou lagunar margino-litoral (Azeredo *et al.*, 2003), variando de condições mais abertas ao mar ou mais confinadas e evaporíticas, justificando o carácter descontínuo dos afloramentos dolomíticos bem como a ocorrência de minerais evaporíticos, como o gesso e a anidrite. As associações faunísticas presentes nesta unidade são marinhas, podendo algumas desenvolver-se em meio eurihalino (moluscos, sêrpulas, etc), mas outras são exclusivamente marinhas (equinodermes, polípeiros) (Oliveira, 1984). Assim o meio de sedimentação devia ser marinho litoral pouco profundo e mais ou menos abrigado de correntes, com deposição em períodos alternadamente agitados e calmos e submetido às influências do continente (Terrinha, 1998).

A importante flexura de Algibre (ENE-WSW), provavelmente a continuação da flexura de Guadalquivir (Rocha, 1976), divide a bacia num domínio, a norte, com sedimentação mais terrígena e reduzida deposição de evaporitos e outro, a sul, onde se depositou uma espessa série evaporítica com gesso e salgema.

À distensão ocorrida no Triásico superior está associada importante actividade ígnea desenvolvida sobretudo no Hetangiano, estando representada em vários locais por escoadas sinsedimentares toleíticas, filões, brechas e vulcanoclastitos (Romariz *et al.*, 1976; Romariz *et al.*, 1979). Desta forma, o Complexo Vulcano-Sedimentar representa uma fase de *rifting*, indicando a abertura de uma nova bacia (Manuppella, 1992).

As rochas magmáticas da base do Jurássico, associadas à fracturação da Pangeia, formam uma vasta província ígnea designada *Central Atlantic Magmatic Province* (CAMP; Marzoli *et al.*, 1999) que ocorre nas margens, outrora contíguas, da América do Norte e do Sul, NE de África e SE da Europa (McHone & Puffer, 2000). Segundo o modelo de Martins *et al. in* Terrinha *et al.* (2006), o magmatismo toleítico da Bacia Algarvia teve origem no manto subcontinental litosférico enriquecido; o vulcanismo foi controlado pela fracturação tardi-hercínica; a nucleação do processo de *rifting* terá ocorrido num ponto triplo de junção entre África, Ibéria e América; um modelo de *rifting* passivo é o que melhor explica a sequência vulcanostratigráfica. Em síntese, os referidos autores consideram que a remobilização do manto litosférico localizado sob a sutura hercínica deverá ter sido desencadeada pelo regime distensivo associado à cinemática das placas litosféricas e à compensação isostática resultante da ablação da cadeia hercínica.

As formações triásicas registam os primeiros eventos mesozóicos de deformação extensiva crustal, o único episódio de vulcanismo que ocorreu na margem sul, a transição de condições ambientais continentais a costeiras ou a marinhas e o único grande período (± 20 Ma) de condições ambientais e sedimentares uniformes durante o Mesozóico Terrinha (1998).

A continuação da subsidência permitiu uma abertura cada vez maior ao mar tendo-se estabelecido condições de plataforma carbonatada em toda a bacia que permaneceram pelo menos até ao final do Jurássico. Os Dolomitos e calcários dolomíticos do

Sinemuriano foram os primeiros sedimentos a depositar-se nesta plataforma marinha, num ambiente de águas pouco profundas, como indicam as raras associações fósseis (lamelibrânquios, gasterópodes e ouriços) (Terrinha, 1998).

A continuidade lateral de fácies sedimentares e vulcânicas depositadas entre o Triásico superior e o Sinemuriano, sugere uma evolução uniforme da Bacia Algarvia durante este intervalo de tempo.

Embora seja sugerida uma evolução similar para a Bacia Lusitaniana, os dados paleontológicos apontam para uma comunicação não efectiva até à transição Carixiano-Domeriano entre as duas bacias, e para a hipótese de os mares que bordavam a Península Ibérica terem sido, provavelmente, bacias epicontinentais interiores (Terrinha, 1998).

A partir do Carixiano (Pliensbaquiano inferior) a Bacia Algarvia estrutura-se, diferenciando-se em sub-bacias (Ocidental e Oriental, separadas pela Elevação Estrutural de Budens-Lagoa), caracterizadas por variações de fácies acentuadas. Na Elevação Estrutural ocorreu, ao longo de todo o Jurássico, uma sedimentação de plataforma interna, por vezes confinada, apresentando séries de pequena espessura, enquanto a oeste e a leste deste alto a sedimentação teve características distintas.

A sedimentação no Jurássico inferior caracteriza-se por sedimentos francamente marinhos, separados por descontinuidades secundárias, com ambiente de deposição predominantemente hemiplágico na Sub-bacia Ocidental, de plataforma interna, por vezes confinada (representado pelas sequências margo-carbonatadas parcialmente dolomitizadas com amonóides, da Praia de Belixe e Armação Nova) que se estende durante todo o Jurássico na Elevação Estrutural de Budens-Lagoa, e de plataforma interna confinada, com marcada subsidência, na Sub-bacia Oriental (representada por calcários e dolomitos) (Manuppella *et al.*, 1987a; Manuppella, 1992).

A reconstrução paleogeográfica do Carixiano-Toarciano baseia-se fundamentalmente na comparação entre associações de amonites de diferentes províncias geológicas da Ibéria com afinidades faunísticas aos domínios tetisiano e boreal (Rocha, 1976).

A plataforma sedimentar vai-se abrindo progressivamente às influências marinhas, mas apenas no Carixiano inferior a médio as primeiras amonites penetram na plataforma algarvia, cuja evidência ocorre nos Calcários dolomíticos com nódulos de sílex do Cabo de S. Vicente e que são associações que pertencem à província sub-mediterrânea do domínio tetisiano. Os sedimentos contemporâneos na Bacia Lusitaniana contêm amonites com afinidades boreais, sugerindo ausência de comunicação entre a Europa boreal e o Mar de Tétis, no Carixiano inferior a médio, tendo-se individualizado dois mares epicontinentais distintos na bordadura da Meseta Ibérica: o mar Tétis a sul com fauna tetisiana; e o mar que perfilhava o Atlântico, a oeste e norte, com fauna boreal.

Assim, a Bacia Algarvia integra-se na Mesogeia, no domínio tetisiano e na província sub-mediterrânica, enquanto a Bacia Lusitaniana ocorre num domínio complexo de mistura de formas sub-boreais e tetisianas (Rocha, 1976; Rocha *et al.*, 1979).

A comunicação entre os dois mares apenas se torna efectiva no Carixiano médio – Domeriano inferior, tendo as suas transgressões contemporâneas facilitado a migração de

faunas ao longo das zonas epicontinentais. Desta forma, as faunas Hildoceratidae tetisianas (*Protogrammoceras* sp., *Fucinicerias* sp.) entre outras, migram para norte e penetram na Bacia Lusitaniana, enquanto as amonites boreais (*Phylloceras* e *Amalteus*) migram para sul (Rocha, 1976, Terrinha *et al.*, 2002).

No Toarciano inferior mantém-se o regime mesogeiano marcado na Sub-bacia Ocidental por faunas de *Dactylioceras* em sedimentos calcário-margosos, biodetríticos, sugerindo uma regressão da linha de costa, contrariando a tendência transgressiva anterior.

O Toarciano médio a superior até parte (totalidade?) do Aaleniano não está representado na Bacia Algarvia, ocorrendo nas primeiras formações do Jurássico médio sistemáticas reduções de espessura e lacunas sedimentares que denunciam perturbações de sedimentação, numa fase que se tem designado por “crise aaleniana” (Mouterde, 1971).

Os primeiros sedimentos do Jurássico médio (Aaleniano – Bajociano inicial) ocorrem no oeste algarvio. São calcários calciclásticos e oolíticos (Calcários e dolomitos de Almádena), com elementos provenientes da destruição de formações recifais e devem ser contemporâneos das cúpulas recifais (Bioerma de Mareta) carsificadas e fossilizadas pelas Margas e calcários de Mareta (Bajociano superior – Batoniano).

A carsificação sugere elevação continental com emersão do recife, seguida de uma transgressão (no final do Bajociano médio) com deposição de sedimentos marinhos sobre o carso pré-existente. Neste período, uma barreira recifal separa um domínio interno (de fácies lagunar ou ante-recifal, onde se depositaram os calcários e dolomitos de Almádena) de um domínio externo (pelágico ou transrecifal, de águas profundas, representado por margas e calcários margosos com fauna marinha que testemunha a deposição em ambiente pouco oxigenado) (Pavia & Sturani, 1968; Rocha, 1976). Esta característica é sugerida pelo predomínio de faunas planctónicas e nectónicas piritosas associada à presença de gesso e nódulos limonitizados, apontando para o desenvolvimento desta biofácies numa bacia mais ou menos fechada, sem circulação no fundo, ou em áreas com grande concentração de material orgânico por correntes de *upwelling*, provavelmente correspondendo à zona infralitoral do domínio nerítico (Oliveira, 1984).

No Jurássico médio observa-se, na Sub-bacia Oriental, uma variação nos ambientes sedimentares indicando oscilações no nível do mar. O ambiente de deposição alterna entre plataforma interna, de fácies confinada e hemiplágico, no Bajociano a Batoniano inferior, passando a hemiplágica, no Batoniano médio a superior ao Caloviano (Manuppella, 1992). O Caloviano apresenta uniformidade de litofácies em toda a bacia, estando representado pelos equivalentes laterais: Calcários margosos e margas da Mareta a oeste, e Calcários margosos e margas de Telheiro a leste.

Esta evolução de fácies durante o Jurássico médio não é síncrona ao longo da bacia (Terrinha, 1998) ocorrendo evidências no registo sedimentar de vários eventos de instabilidade: a) oscilação da linha de costa no Bajociano – Batoniano, com emersão e carsificação no Bajociano médio (?); b) sedimentação terrígena e variações laterais de espessura; c) superfícies de erosão que cortam o Batoniano inferior, médio e superior.

A partir do Caloviano médio ocorreu importante regressão que originou uma descontinuidade sedimentar entre as formações do Jurássico médio e superior. As sequências do Caloviano são truncadas por uma superfície de erosão materializada por um horizonte ferruginoso e fosfatado com amonites retrabalhadas (Rocha, 1976) que ocorre nas formações situadas acima e abaixo da lacuna, sugerindo persistência do regime marinho, ou seja, sem emersão durante a regressão (Oliveira, 1984). Esta superfície de erosão Caloviano – Oxfordiano tem vindo a ser descrita em todas as bacias mesozóicas ibéricas como “regressão Caloviana” (Rocha, 1976; Manuppella, 1988). Pelo contrário, a instabilidade ocorrida no Aaleniano – Bajociano na Bacia Algarvia não tem paralelo na Bacia Lusitaniana, onde estes estádios estão bem representados e preservados.

Os estudos paleobiogeográficos realizados por Rocha (1976) mostraram que durante o Jurássico médio a Bacia Algarvia permaneceu na província sub-mediterrânea do domínio tetisiano, uma vez que as associações de amonites são tipicamente tetisianas, apesar de ter existido uma percentagem menor de espécies sub-boreais. Durante o Caloviano – Oxfordiano inferior terá ocorrido a migração de espécies boreais (*Kosmoceratidae* e *Cardioceratidae*) para a Bacia Algarvia, sugerindo a formação de importante canal marítimo localizado a oeste da Ibéria (Proto-Atlântico) que permitiu a mistura de faunas boreais e tetisianas.

A sedimentação inicial do Jurássico superior é marcadamente diferente nos sectores a oeste e a leste de Algoz, em especial nas formações anteriores aos calcários com *Alveosepta jaccardi* (Kimeridgiano superior), o que se explica pelo diferente comportamento tectónico dos dois sectores. A partir da base dessa formação verifica-se certa uniformidade faciológica em todo o Algarve e que persiste até ao Cretácico.

No Sector Ocidental a sedimentação mantém-se em regime de plataforma carbonatada interna, com boas ligações ao mar, energia média e desenvolvimento de bioconstruções recifais. A área seria mais vasta do que a actualmente testemunhada pelos afloramentos, uma vez que a erosão terá destruído quase toda a margem setentrional.

No Sector Oriental forma-se um golfo pouco profundo centrado na região de Loulé, e representado por séries pelágicas bem desenvolvidas. Este golfo conhece a sua máxima extensão (de Albufeira a Tavira) no Oxfordiano superior com a formação dos Calcários e margas de Peral, depositados em regime de plataforma externa de mar aberto, temperado, onde devia haver um regime de correntes (Rocha & Rey *in* Terrinha *et al.*, 2006). Neste período de máxima transgressão chegam a ocorrer depósitos com cefalópodes (Rocha & Marques, 1979). A partir desse período ocorre diminuição progressiva da profundidade do golfo, que passa de fácies pelágicas mais proximais (litorais), num regime carbonatado de plataforma interna, com progressivo aumento do material siliciclástico. Esse novo regime está inicialmente representado pelos Calcários de S. Romão, com organismos recifais, constituindo níveis biostromáticos ou bioérmicos, seguido pelos calcários com nódulos de silex de Jordana (do Kimeridgiano inferior) e outras unidades ricas em

bioconstruções de espongiários (Calcários bioconstruídos do Cerro da Cabeça) e coraliários e, para o topo, unidades dolomitizadas (Dolomitos de S^{ta} Bárbara de Nexe).

A regressão prossegue dando origem à instalação de um ambiente de plataforma interna, de fraca energia, mas quase sempre não confinada, embora com influências continentais. Estas condições estão representadas pela unidade de Calcários de Escarpão e Calcários com *Anchispirocyclina*. Esta última está presente em toda a bacia, indicando que esse ambiente teve uma instalação generalizada durante o Kimeridgiano superior - Titoniano, em consequência da regressão.

Em resumo, após a regressão do Caloviano - Oxfordiano, o ciclo de sedimentação do Jurássico superior é transgressivo do Oxfordiano médio a superior ao Kimeridgiano médio (Rocha e Marques, 1979), a que se seguiu um período regressivo que atingiu um máximo, sem emersão, na passagem Titoniano - Cretácico e que durou até ao fim do Berriasiano. Provavelmente esta regressão corresponde a uma descida do nível eustático do mar associada a tectónica continental, uma vez que se formaram estruturas quer compressivas quer distensivas (Terrinha, 1998). Este último evento terá provocado uma uniformização de fácies em toda a bacia (Rocha & Rey *in* Terrinha *et al.*, 2006). Do ponto de vista ecológico caracteriza-se por faunas amoníticas tipicamente tetisianas.

A fase de *rifting* assinalada na Orla Ocidental no Jurássico superior (Mougenot *et al.*, 1979), parece não ter existido no Algarve, embora a ocorrência de um cortejo filoneano na região a norte do Cabo de S. Vicente possa ser considerada uma réplica tardia dessa fase, relacionada com a abertura do Atlântico Norte (Oliveira, 1984).

11.3.2.2.3 DESCRIÇÃO DE UNIDADES DO CRETÁCICO

Choffat (1887) reconhece pela primeira vez a existência de formações cretácicas no Algarve, constituindo o início de uma série de trabalhos sobre este período bem sistematizados em Prates (1986).

Certos trabalhos de cariz fundamentalmente estratigráfico levaram a profundas transformações da estratigrafia inicialmente definida, de que são exemplos as publicações de Correia *et al.* (1981, 1982), Correia & Berthou (1982), Rey (1982), Berthou *et al.* (1983), Correia & Berthou (1984), Prates (1986), Correia (1989) e Berthou & Leereveld (1990). No entanto, as discordâncias entre os diversos autores conduziram à necessidade de uniformização, começando a surgir trabalhos (Cabral, 1995, 1996; Terrinha, 1998) com tabelas de correlação estratigráfica entre as unidades e respectivas idades atribuídas pelos vários autores. Cabral (1996) propõe uma tabela de correlação entre duas escalas diferentes: Rey (1983, 1986) versus Correia (1989) e Berthou & Leereveld (1990).

Recentemente foi publicado um trabalho sobre a evolução do Cretácico em Portugal (Rey *et al.*, 2006) bem como uma revisão das unidades litostratigráficas em Rocha & Rey *in* Terrinha *et al.* (2006), utilizando a recomendação do *International Stratigraphic*

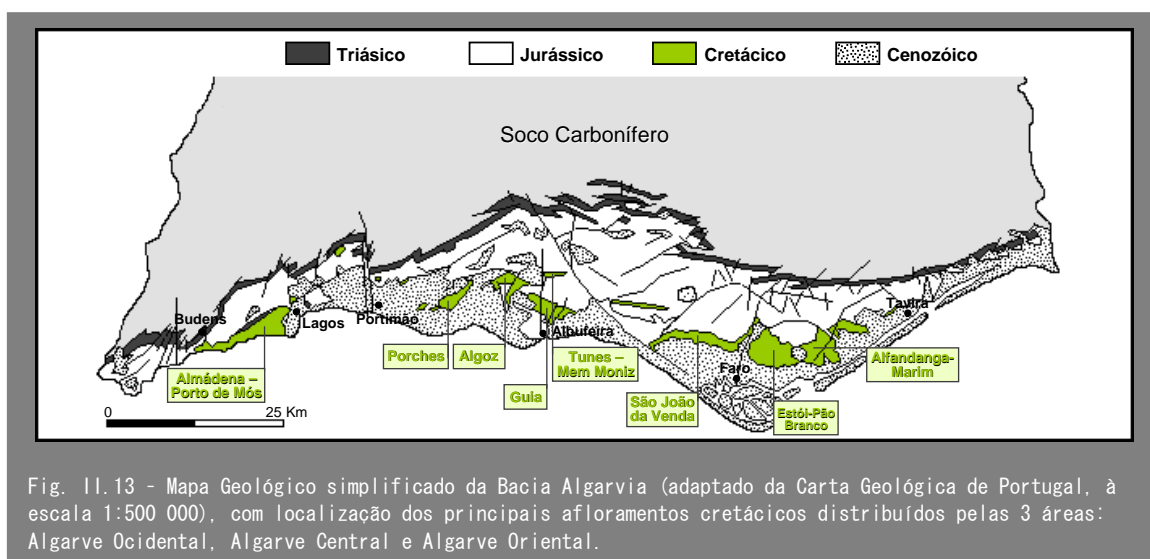
Guide (Murphy & Salvador, 1999). A estratigrafia aqui apresentada baseia-se essencialmente na que é sugerida por estes recentes trabalhos.

Durante o Titoniano – Barremiano ocorreu a compartimentação da bacia, embora não tão acentuada como no Jurássico, originando variações laterais de fácies devidas a movimentos orogénicos, por vezes associados a efeitos da tectónica diapírica.

Praticamente só existem sedimentos do Cretácico inferior, estando o Cretácico superior mal representado e exclusivamente no Algarve Oriental.

Os terrenos cretácicos dispõem-se em afloramentos dispersos sobre as formações do Jurássico superior, e estão geralmente cobertos por depósitos cenozóicos. Estão organizados em 3 grupos, como é evidenciado na Fig. II.13:

1. Algarve Ocidental - situam-se principalmente junto ao litoral num corte contínuo nas arribas entre a Ponta de Almádena e a Praia de Porto de Mós, onde os últimos níveis cretácicos são ravinados pelos primeiros níveis miocénicos (Oliveira, 1984).
2. Algarve Central - vários e pouco extensos, dispostos na região nordeste a noroeste de Albufeira. Inclui os afloramentos de Porches, Algoz, Tunes – Mem Moniz e Guia.
3. Algarve Oriental - engloba os maiores de origem cretácica, onde a sequência atinge maior espessura (cerca de 1200 m na região de Faro) (Oliveira, 1992). Um acidente tectónico NNE–SSW que passa por Faro, separa o afloramento em duas zonas, São João da Venda (noroeste de Faro) e zona a nordeste de Faro, onde ocorrem dois bons cortes (Estói – Pão Branco e Alfandanga – Marim) que evidenciam uma variação lateral de fácies. O corte mais clássico do Cretácico oriental, tomado como referência, é o de Alfandanga a Marim (Choffat, 1887), ao longo da estrada Tavira – Faro, constituído pela sucessão mais completa do Cretácico, com 12 unidades litostratigráficas.



11.3.2.2.3.1 Algarve Ocidental

Apresenta-se de seguida a descrição das unidades como foram definidas em Rey *et al.* (2006), fazendo referência à correspondente designação na Carta Geológica da Região do Algarve, à escala 1:100 000 (Manuppella, 1992) que serviu de base ao presente trabalho. Note-se que a designação das unidades em Manuppella (1992) resulta da compilação de vários trabalhos e geralmente já não corresponde aos nomes originais atribuídos pelo primeiro autor que as descreveu.

– Margo-calcários de fácies purbeckien (Berriasiano inferior), corresponde a uma alternância de conglomerados intraformacionais ravinantes na base, de margas grumosas e calcários com “calhaus negros”, oncólitos e pelóides e por fim, dolomitos com passagens mais margosas. Ainda com a mesma idade, segue-se a Formação de Almadena (anteriormente designada por Calcários com Trocholina), constituída por calcários maciços calciclásticos em bancadas espessas, com oólitos, intraclastos e pelóides.

– Formação de Porches (Berriasiano superior - Valanginiano), equivalente aos Calcários com *Choffatella pyrenaica*. São calcários maciços em bancadas espessas, com oólitos, pelóides, intraclastos e bioturbações, alternando com margas esverdeadas ou violáceas em sequências positivas. A *Choffatella pyrenaica* só ocorre para o topo da formação.

– Formação de Salema (Hauteriviano? - Barremiano inferior), equivalente à parte inferior da unidade Margas e dolomitos com *Choffatella decipiens*. Trata-se de margas acinzentadas ou acastanhadas alternando com níveis dolomíticos e calcários amarelados.

– Formação de Barracão (Barremiano superior), corresponde à parte superior da unidade referida e está separada da formação subjacente por importante superfície de ravinamento, por vezes com discordância angular (a leste de Ponta de Almadena). É formada por margas esverdeadas ricas em carófitas e *Choffatella decipiens*, alternando com calcários e dolomitos amarelados e, no topo uma bancada de calcário dolomítico.

– Formação de Burgau ou Arenitos e calcários com *Palorbitolina* e *Nerinea* (Aptiano inferior). É constituída por calcários areníticos amarelados, por vezes com estratificação oblíqua, com pelóides e pistas verticais, associados a bancada calcário-gresosa com estratificação horizontal, rica em *Nerinea algarbiensis* e *Zeilleria tamarindus*, e a arenitos finos bioturbados e contendo, no topo, uma crosta ferruginosa.

– Formação de luz ou Margas da luz (Aptiano inferior a superior) é formada por margas argilosas multicolores (violáceas, esverdeadas ou avermelhadas) em níveis muito espessos, com intercalações de arenitos finos avermelhados e de calcárias margosas com pelóides e restos de lignite, com rica associação palinológica no topo.

– Formação de Porto de Mós ou Margas e calcários de Porto de Mós (Aptiano superior) em sequências elementares cíclicas, separadas por pequenos níveis de paragens na sedimentação, com alternância de margas esverdeadas com ostracodos, margas cinzentas com nódulos calcários e ostraídeos, calcários margosos amarelados, bioturbados e com ostraídeos, naticídeos e dasicladáceas, calcários com *Nerinea* sp., naticídeos e rudistas, e calcários e margas folhetadas com laminações horizontais planas.

II.3.2.2.3.2 Algarve Central

O corte mais representativo do Algarve Central situa-se no afloramento de Porches, a norte e a sul do vértice geodésico de Sobral, onde se individualizam oito unidades litostratigráficas. Nos afloramentos de Algoz, Guia e Tunes - Mem Moniz praticamente só aflora a fácies detrítica, de origem continental.

Tal como no Algarve Ocidental, os Margo-calcários de fácies *purbeckian* constituem os primeiros sedimentos do Cretácico (Berriasiano inferior), assentando directamente sobre os calcários com *Anchispiroclyna lusitanica* do Titoniano. A unidade é formada, da base para o topo, por margas, calcários margosos, calcários dolomíticos, com “calhaus negros”, seguido de margas gipsíferas escuras e arenitos finos micáceos amarelados, com fragmentos lignitosos em lentículas e no topo margas amarelo-esverdeadas, alternando com dolomitos e pequenos leitos de calcário arenítico.

Segue-se a Formação de Almadena (Berriasiano inferior a médio) cujo início e fim de sedimentação ocorre ligeiramente depois do que se verifica no Algarve Ocidental. É formada por margas esverdeadas, calcários margosos e calcários maciços com oólitos, intraclastos e calciclastos e dolomitos.

No Berriasiano superior depositou-se uma série detrítica, não identificada no Algarve Ocidental, designada por Formação de Sobral (ou Arenitos de Sobral). Corresponde a sequências positivas de conglomerados, arenitos siliciosos com calhaus de quartzo, siltes ocre e violáceos e argilas violáceas ou esverdeadas. São frequentes as incrustações e concreções ferruginosas. Em Mem Moniz e na Guia, os Arenitos de Sobral têm uma espessura de cerca de 30 m. A parte superior desta unidade é parcialmente correlativa da parte inferior dos Calcários com *Choffatella pyrenaica* do Algarve Ocidental.

Segue-se a Formação de Porches (Berriasiano terminal - Valanginiano basal) constituída por calcários areníticos cinzentos-claros. Após a lacuna sedimentar vem a Formação de Barracão (Barremiano superior) sem a ocorrência da Formação de Salema observada a ocidente. É formada por margas de cores variadas, arenitos finos, dolomitos areníticos e calcários margosos com *Exogyra boussingaulti e fenestrae*. A sucessão sedimentar prossegue com a deposição da Formação do Burgau, Formação de Luz e Formação de Porto de Mós que apresentam uniformidade de fácies ao nível de toda a bacia, ocorrendo somente pequenas diferenças nas associações micropaleontológicas sugerindo pequenas variações nas idades de cada uma.

II.3.2.2.3.3 Algarve Oriental

No início do Berriasiano observa-se lacuna de sedimentação no lugar das margas e calcários de fácies purbeckien que ocorrem mais a ocidente. A sedimentação inicia-se

com a Formação de Almadena (Berriasiano médio), com características semelhantes às do Algarve Ocidental e Central.

A variação lateral de fácies entre os sectores de Estói - Pão Branco e de Alfandanga - Marim é notória desde o Berriasiano superior até ao fim do Hauteriviano. No primeiro ocorre uma lacuna até parte do Hauteriviano, enquanto no segundo se depositou a Formação de Bias do Norte (Berriasiano superior - Valanginiano basal), correspondente à parte superior da unidade de Calcários oolíticos com *Trocholina* (Manuppella, 1992) ou Camadas com *Calpionellas* (Rey, 1983). São calcários amarelados com intraclastos, oncólitos e pelóides, alternando com leitos de margas verdes.

Após a lacuna do Valanginiano e Hauteriviano basal em ambos os sectores, depositaram-se a Formação de Belo Romão (ou Margas com *Alectryonia*), em Alfandanga - Marim, e a Formação de Estói (ou Conglomerado de Vale Judeu e de Estói), em Estói - Pão Branco, que são equivalentes laterais. A primeira é constituída por alternância de margas e calcários margosos ou areníticos ricos em lamelibrânquios e raras amonites e a segunda, com litologia semelhante, passando a um conglomerado poligénico com blocos e calhaus reelaborados do Jurássico terminal e das unidades cretácicas subjacentes.

Em Alfandanga - Marim seguem-se a Formação de Bias (ou Calcários recifais de Bias) e, em Estói - Pão Branco, a Formação de Costa Longa (ou Dolomitos de Costa Longa), do Hauteriviano. Correspondem a calcários cristalinos dolomitizados, com oncólitos e madreporários (na região de Bias) passando, na região de Estói, a um conjunto dolomítico e arenítico, com intercalações de calcários areníticos, argilas versicolores e siltitos. Segue-se uma lacuna de sedimentação em ambas as áreas.

Em São João da Venda não existe deposição acima da Formação de Almadena, prolongando-se a lacuna até ao Barremiano superior quando se inicia a deposição da fácies detrítica em todo o Algarve Oriental. Esta formação detrítica corresponde à unidade de Argilas e arenitos de fácies *wealdien* (ou Argilas, arenitos e conglomerados de fácies *wealdiana*, Manuppella, 1992). É formada por conglomerados, arenitos finos e argilas versicolores em sequências fluviais granulopositivas.

A formação detrítica do Algarve Oriental apresenta características litológicas semelhantes às do Arenito de Sobral, embora haja diacronismo entre as duas formações, a primeira com idade do Barremiano superior e a segunda, do Berriasiano superior.

Directamente sobre as fácies detríticas assentam as formações de Burgau, Luz e Porto de Mós, com características e idades semelhantes, relativamente ao Algarve Ocidental e Central.

No Algarve Ocidental e Central e no sector de São João da Venda do Algarve Oriental, a sedimentação cretácica termina no final do Aptiano, com a Formação de Porto de Mós. Apenas nos sectores de Estói - Pão Branco e Alfandanga - Marim se verifica registo sedimentar contínuo até ao final do Cenomaniano (Cretácico superior). Em ambos o Albiano está representado pela Formação de Caliços (ou Calcários e dolomitos de Caliços, em Manuppella, 1992), constituída por calcários nodulosos com oólitos,

intraclastos e pelóides, com dolomitização importante na parte superior da unidade onde é mais maciça e rica em madreporários, espongiários, rudistas e briozoários.

No Cenomaniano foram definidas 3 formações: a Formação de Chão de Cevada (ou Dolomitos de Chão de Cevada) constituída por dolomitos cristalinos maciços e calcários no topo, com intraclastos e oólitos, e ricos em rudistas e orbitolinas; a Formação de Ferradeira (ou Margas Superiores), constituída por margas verdes ou violáceas intercaladas com pequenas bancadas de calcário pulverulento sem fósseis, e a Formação de Pão Branco (Calcários cristalinos de Pão Branco), constituída por calcários amarelados ou rosados, recristalizados, com fantasmas de intraclastos, pelóides, madreporários e orbitolinas.

O aspecto mais relevante do estudo estratigráfico do Cretácico é a existência de uma lacuna no Valanginiano em toda a bacia (Berthou *et al.*, 1983; Prates, 1986). Assinale-se ainda a existência de fenómenos magmáticos no Cretácico superior de que o maior exemplo é o Maciço Intrusivo alcalino de Monchique que aflora no Algarve Ocidental e é essencialmente constituído por sienitos nefelínicos. Ocorrem ainda outros produtos vulcânicos representados por diques, soleiras, pequenas escoadas lávicas, chaminés vulcânicas e brechas dispersas no interior da bacia. Este magmatismo cretácico está associado ao contexto geodinâmico da margem sudoeste da Ibéria a partir do Aptiano, caracterizado por progressão para norte da abertura do Atlântico e rotação da Península Ibérica que gerou reactivação de fracturas profundas na crosta, utilizadas por condutas dos líquidos magmáticos mantélicos.

II.3.2.2.4 PALEOGEOGRAFIA DO CRETÁCICO

A interpretação paleoambiental e paleogeográfica da estratigrafia do Cretácico encontra-se em diversas publicações das quais se destacam os trabalhos de síntese de Rey (1983) e de Correia (1989). Rey descreve três megasequências sedimentares, regressivas na base e transgressivas no topo, separadas por duas descontinuidades principais, a “descontinuidade valanginiana” sublinhada por lacunas sedimentares importantes, e a “descontinuidade beduliana” (Aptiano inferior) que se traduz por uma transgressão marinha generalizada. Correia estabeleceu para o Cretácico inferior curvas de variação relativa do nível médio do mar e um modelo de reconstrução paleogeográfica que sugere a ocorrência de um máximo relativo do nível do mar desde o Aptiano final até ao Albiano, e um mínimo desde o Valanginiano superior até ao Hauteriviano.

Movimentos orogénicos estiveram na origem de variações laterais de fácies e diversas descontinuidades sedimentares (Rey, 1983; Berthou *et al.*, 1983), bem como na individualização de dois domínios de sedimentação (Rey, 1983): o Algarve Oriental com tendências mais marinhas ou fácies de maior profundidade e o Algarve Central e Ocidental com fácies de tendências mais lagunares, menos profundas (Fig. II.14).

A passagem Jurássico-Cretácico está marcada por uma regressão marinha e pela instalação generalizada de meios salobros, como pântanos litorais, drenados por canais de maré, com invasões esporádicas de águas doces (Marques, 1997). No Algarve Ocidental e Central depositaram-se Margas, dolomitos e calcários de fácies purbequianas que correspondem ao fim do ciclo transgressivo-regressivo iniciado no Jurássico superior.

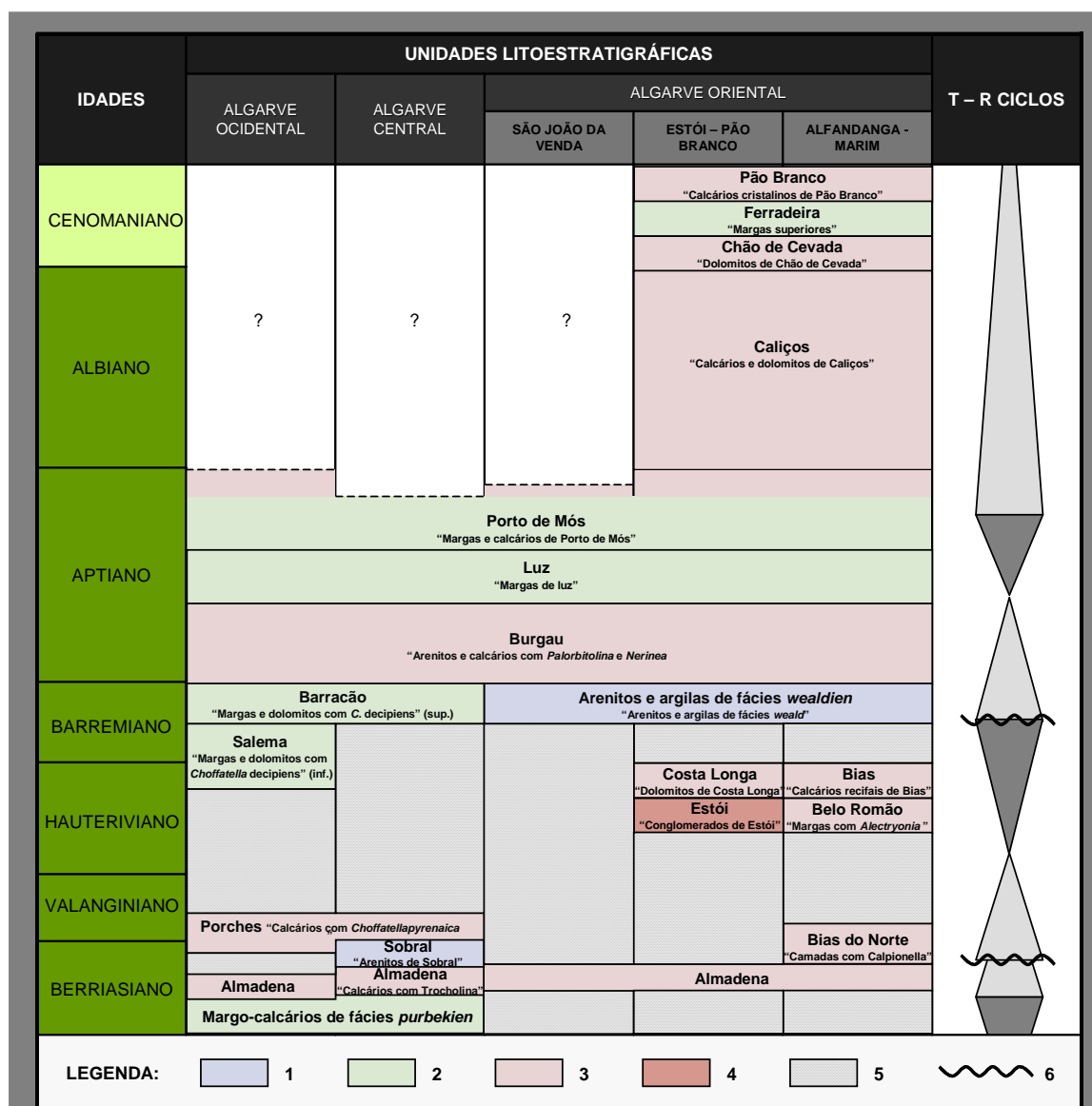


Fig. 11.14 - Unidades litoestratigráficas do Cretácico da Bacia Algarvia e interpretação em termos de ambientes de deposição e de ciclos transgressão-regressão. Adaptado de Rocha & Rey *in* Terrinha *et al.* (2006). Legenda: 1 - depósitos siliciclásticos fluviais; 2 - depósitos carbonatados lagunares; 3 - depósitos carbonatados marinhos; 4 - conglomerados de origem marinha; 5 - principais lacunas estratigráficas; 6 - acontecimentos tectónicos maiores.

Ainda no Berriasiano inferior passou a existir uma tendência transgressiva que levou ao desenvolvimento de cordões arenosos litorais em meio de deposição de

plataforma carbonatada (Calcários com *Trocholina* da Formação de Almadena), primeiro no Algarve Ocidental, e deslocando-se progressivamente para o Algarve Central e Oriental. Esta transgressão é interrompida pela “crise neocimeriana” (Berriasiano superior), uma fase tectónica provavelmente distensiva (Vanney & Mougnot, 1981), embora com manifestações compressivas locais (Terrinha *et al.*, 2002), responsável pelos movimentos verticais em diversos blocos da margem sul portuguesa, separados por acidentes correspondentes às falha de Portimão, de Albufeira e de Loulé-Faro (Rocha & Rey *in* Terrinha *et al.*, 2006). Esta crise foi responsável pela geração de lacunas estratigráficas no Algarve Ocidental e parte do Oriental e pelas descargas fluviais siliciclásticas no Algarve Central (Formação de Sobral), testemunhando uma desestabilização local dos terrenos nas áreas continentais mais setentrionais. Este evento causou diferenciações topográficas bem marcadas com consequentes variações de fácies nos sedimentos suprajacentes, tendo-se desenvolvido ambientes marinhos abertos a leste, com deposição de calcários com Calpionelas (Formação de Bias do Norte) e ambientes marinhos confinados (Formação de Porches) no Algarve Ocidental e Central.

Segue-se uma lacuna de sedimentação que engloba quase todo o Valanginiano e parte do Hauteriviano. Apenas a partir do Hauteriviano inferior ocorre deposição a leste de Faro num ambiente de plataforma aberta pouco profunda (Formação de Belo Romão). Os conglomerados contemporâneos, da Formação de Estói, apontam para uma tectónica ainda activa sobre a escarpa da falha de Estói. Os calcários recifais (Formação de Bias) parcialmente dolomitizados (Formação de Costa Longa) no sector leste do Algarve marcam uma tendência regressiva durante o Hauteriviano superior.

No Algarve Oriental e Central não houve deposição de sedimentos no Barremiano inferior, enquanto no Algarve Ocidental deposita-se a Formação de Salema (Hauteriviano superior? a Barremiano inferior) em ambiente lagunar.

O segundo acontecimento tectónico importante ocorre no decurso do Barremiano exprimindo-se, no Algarve Ocidental, por uma fase de ravinamento acompanhada por discordância angular entre as formações de Salema e de Barracão. No Algarve Oriental esse acontecimento traduz-se por importantes fluxos terrígenos, provavelmente motivados por uma regressão de origem eustática, responsável pela deposição de sedimentos de fácies fluvial e deltaica, *wealdien* (Berthou *et al.*, 1983). Este evento tectónico marca também o recomeço de uma sedimentação uniforme em toda a Bacia Algarvia.

O Aptiano inferior está marcado por um novo evento transgressivo, originando sedimentação marinha em toda a margem algarvia com deposição de calcários ricos em fósseis marinhos (Formação de Burgau). A instalação deste ambiente francamente marinho pode estar relacionada com uma rápida subida eustática no início do Aptiano. O pico de inundação máxima, marcado por uma crosta ferruginosa no topo, é conhecido mundialmente (Schlager, 1981) e coincide com um acontecimento anóxico oceânico (Jenkins, 1980).

Segue-se uma regressão entre o final do Aptiano inferior e superior, com a deposição a efectuar-se em ambientes laguno-salobros, de muito baixa energia (Formação

de Luz e parte da Formação de Porto de Mós). As características da Formação de Porto de Mós mostram que o ambiente hipossalino ou excepcionalmente hipersalino vai sendo progressivamente substituído por um meio francamente marinho, pouco profundo, de plataforma abrigada, intertidal a subtidal (Oliveira, 1984), evidenciando nova transgressão eustática que se acentua durante o Albiano.

Em termos gerais, a tendência transgressiva mantém-se até ao final da sedimentação cretácica, embora seja de registar um pequeno evento regressivo no Cenomaniano (Formação da Ferradeira). Apenas se observa sedimentação albiana e cenomaniana no Algarve Oriental e caracteriza-se por espessas unidades de calcários recifais parcialmente dolomitizados e recristalizados (formações de Caliços, Chão de Cevada e Pão Branco). A sua grande espessura corrobora a hipótese de uma forte aceleração da subsidência, por detumescência térmica, numa margem passiva que marca o fim da fase de distensão da bacia (Mougenot, 1989). Não são conhecidos depósitos cretácicos no Algarve de idade posterior ao Cenomaniano.

As correlações bio e litoestratigráficas do Cretácico inferior mostram que os dois acontecimentos tectónicos maiores (no Berriasiano e no Barremiano) interrompem ciclos sedimentares de 2ª ordem, mais ou menos completos.

No final do Cretácico a rotação da Península Ibérica, devida à abertura do Golfo da Gasconha, poderá ter estado na origem da implantação do Maciço subvulcânico de Monchique (Ribeiro *et al.*, 1979), bem como a instalação dos filões e das chaminés vulcânicas que cortam as formações desde o Paleozóico ao Cretácico.

11.3.2.3 CENOZÓICO

A transição entre os depósitos sedimentares do Mesozóico e do Cenozóico está, em quase toda a região, marcada por uma discordância que se traduz numa superfície de erosão sub-aérea desenvolvida na sequência de importantes movimentos epirogénicos positivos (Dias, 2001). Esta superfície representa uma lacuna estratigráfica que cobre todo (Algarve Ocidental) ou parte (Algarve Oriental) do Cretácico superior e Paleogénico. Desta forma, o Cenozóico algarvio está praticamente restringido ao Neogénico, incluindo sedimentos do Miocénico, Pliocénico, Plistocénico e Quaternário, e cobre importante área emersa da bacia, sobretudo na região central e oriental.

Não se conhece terrenos bem datados que correspondam ao período entre a deposição dos calcários de Pão Branco (formação mais recente do Cretácico) e a transgressão miocénica. A Carta Geológica da Região do Algarve faz referência, na região da Guia, a uma mancha com a idade do Paleogénico superior que foi designada por Conglomerados e argilas da Guia (Manuppella, 1988; Manuppella, 1992; Antunes & Pais, 1992, 1993), correspondente a níveis conglomeráticos contendo clastos e blocos heterométricos rolados de calcário, englobados numa matriz argilosa avermelhada (Manuppella, 1988). No entanto o seu carácter azóico torna a datação controversa, tendo-lhe sido atribuída idade diversa, variando desde o Cretácico (Marques & Rocha,

1981) ao Miocénico (Cachão, 1995a). Cachão considera que é um conglomerado de base, proximal, desenvolvido a partir de um relevo estrutural mesozóico durante a fase de entalhe da plataforma de abrasão que antecedeu a deposição do Biocalcarenito de Lagos.

II.3.2.3.1 DESCRIÇÃO DE UNIDADES DO CENOZÓICO

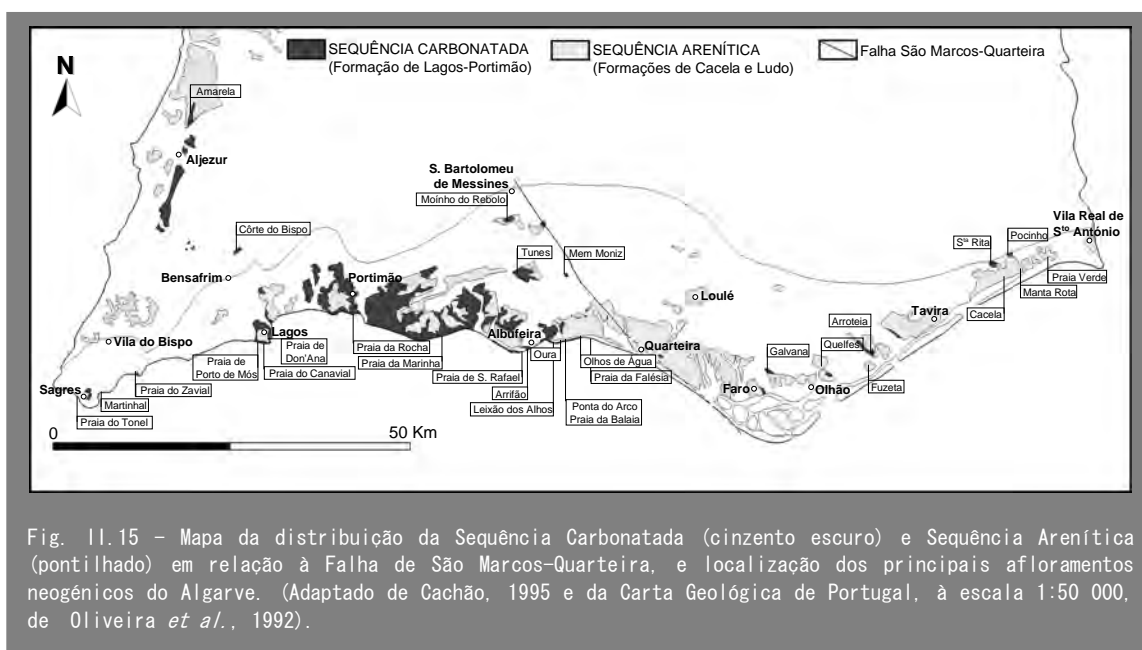
O estudo dos sedimentos do Neogénico iniciou-se no século XIX com o trabalho de Bonnet (1850) e quase um século depois, foram contribuições importantes as publicações de Choffat (1950) e Zbyszewski (1958). Mas, só no final da década de 70, com o início dos trabalhos de cartografia geológica sistemática do Algarve conduzidos pelo ex-Serviços Geológicos de Portugal, apareceu maior número de publicações (Pais, 1982; Antunes & Pais, 1992, 1993; Cachão & Silva, 1992; Cachão, 1995a; Boski *et al.*, 1994, 1995; Antunes *et al.*, 1997, 2000; Moura, 1998; Moura & Boski, 1999, entre outros). No entanto, a ausência de articulação e consenso nos nomes e nas idades das unidades estabelecidas conduziu a uma estratigrafia algo complexa. Dias (2001) mostra 2 quadros onde põe em evidência essas divergências.

Cachão & Silva (1992) tentaram inicialmente uma síntese da sistemática, depois modificada por Cachão (1995a), com base nas unidades estratigráficas definidas, mas incluindo novos dados estratigráficos, sedimentológicos e paleontológicos e reinterpretando a biostratigrafia. A tabela estratigráfica resultante está de acordo com as datações obtidas na região imersa pela sondagem profunda (*Algarve-1*, da Companhia petrolífera Esso, em 1982) e com a organização das unidades estratigráficas sísmicas do Neogénico estabelecidas por Terrinha (1998). No V Congresso Nacional de Geologia (1998) foi apresentada uma proposta de reformulação e articulação das unidades sedimentares neogénicas e quaternárias do Algarve (Cachão *et al.*, 1998). É com base nesta proposta e no recente trabalho de síntese de Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.* (2006), que se apresenta em seguida a descrição sumária da estratigrafia do Neogénico do Algarve. Da base para o topo caracteriza-se pelas seguintes unidades e membros:

1. Formação de Lagos-Portimão (Miocénico)
 - A - Membro Biocalcarenito de Lagos
 - B - Membro Calcários e Margas de Côrte do Bispo
 - C - Membro Arenito carbonatado dos Olhos de Água
2. Formação de Cacela (Miocénico)
 - A - Membro Conglomerados e areolas fossilíferas de Ribeira de Cacela
 - B - Membro Areolas e argilitos de Cacela Fábrica
 - C - membro Areolas e arenitos grosseiros de Galé-Oura
3. Formação de Ludo (Plio-Plistocénico)
 - A - Membro Areias fossilíferas de Monte Negro - Praia da Falésia
 - B - Membro Areias de Faro-Quarteira
 - C - Membro Areias e cascalheiras de Gambelas

1. Formação de Lagos-Portimão

A idade desta formação é controversa variando de Aquitaniano a Serravaliano. Do ponto de vista biostratigráfico é correlativa do intervalo Langhiano a Serravaliano (Miocénico médio) (Cachão, 1995; Cachão & Silva, 2000), mas não está de acordo com as datações de estrôncio que apontam para uma idade Burdigaliana dos mesmos depósitos (Pais *et al.*, 2000), daí a dificuldade em conferir uma idade precisa à unidade.



A Formação de Lagos-Portimão aflora continuamente ao longo do litoral, desde Lagos (Porto de Mós) a Albufeira (Olhos de Água), numa extensão de cerca de 45 Km, podendo ainda ser encontrada em pequenas manchas dispersas pelo Algarve (litoral e interior). Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.* (2006) apresentam uma descrição detalhada da unidade em vários afloramentos, estando os principais indicados na Fig. 11.15.

A - Membro Biocalcarenito de Lagos, corresponde à Formação de Lagos-Portimão, de Antunes & Pais (1992,1993), Antunes *et al.* (1997, 2000) e Manuppella (1992), que também engloba a unidade de Arenitos carbonatados e calcários com seixos definida em Manuppella (1992) e Antunes & Pais (1992,1993). Está bem representado no Algarve Ocidental, a oeste da falha de S. Marcos - Quarteira e, embora com algumas variações laterais de fácies, é essencialmente constituído por rochas carbonatadas siliciclásticas com frequentes extraclastos de quartzo rolado e ocasionalmente clastos arredondados de calcários margosos cretácicos, e rica em macrofósseis (lamelibrânquios, gasterópodes, equinodermes, rodólitos, ostraídeos, briozoários arborescentes, pectinídeos etc.), constituindo, por vezes, fácies lumachélicas. Os calcarenitos são mais arenosos no topo indicando aumento dos acarreios detríticos continentais e, para o interior, podem ocorrer argilitos e margas na base, como em Aljezur e Bensafrim.

O Biocalcarenito de Lagos está fortemente carsificado, com os poços de dissolução a atingirem o topo margoso do Cretácico e o topo carsificado coberto por areias finas (areolas da Formação de Cacela) e arenitos grosseiros (Formação de Ludo) (Cachão *et al.*, 1998). A evolução da carsificação levou à deformação, por colapso, das unidades areníticas superiores no interior dos poços do substrato carbonatado e, por esse motivo, as cavidades cársicas estão forradas de argilas avermelhadas de dissolução na zona inferior de algares, tendo a parte superior sido dismantelada em consequência do recuo das arribas. Na Praia de Don' Ana (perto de Lagos) ou no Arrifão (perto de Albufeira) (Fig. II.16) podem ser encontrados exemplos de carsos com preenchimentos areno-argilosos que, como são pouco resistentes à erosão marinha e subaérea, rapidamente desaparecem, originando o contorno rendilhado que geralmente caracteriza o litoral.

B – Membro Calcários e margas de

Côrte do Bispo (Serravaliano), equivalente ao Membro Médio de Lagos-Portimão (Cachão, 1995a,b) está resumido a alguns depósitos isolados sobre o substrato Paleozóico e Mesozóico. O corte tipo foi definido na região de Côrte do Bispo, a norte de Bensafrim (Cachão, 1995a,b), ocorrendo ainda em Aljezur, Moinho do Rebolo e Mem Moniz. Ao depósito de Mem Moniz têm sido atribuídas várias designações: “Espongólitos de Mem Moniz” (Antunes & Pais, 1992, 1993; Antunes *et al.*, 1997), “Margas de Mem Moniz” (Cachão, 1995a) e “Calcilutitos de Mem Moniz” (Moura, 1998). Este depósito constitui um dos poucos afloramentos miocénicos marinhos localizados no interior da orla algarvia. Além disso tem uma fácies particular, muito silicificada devido à elevada

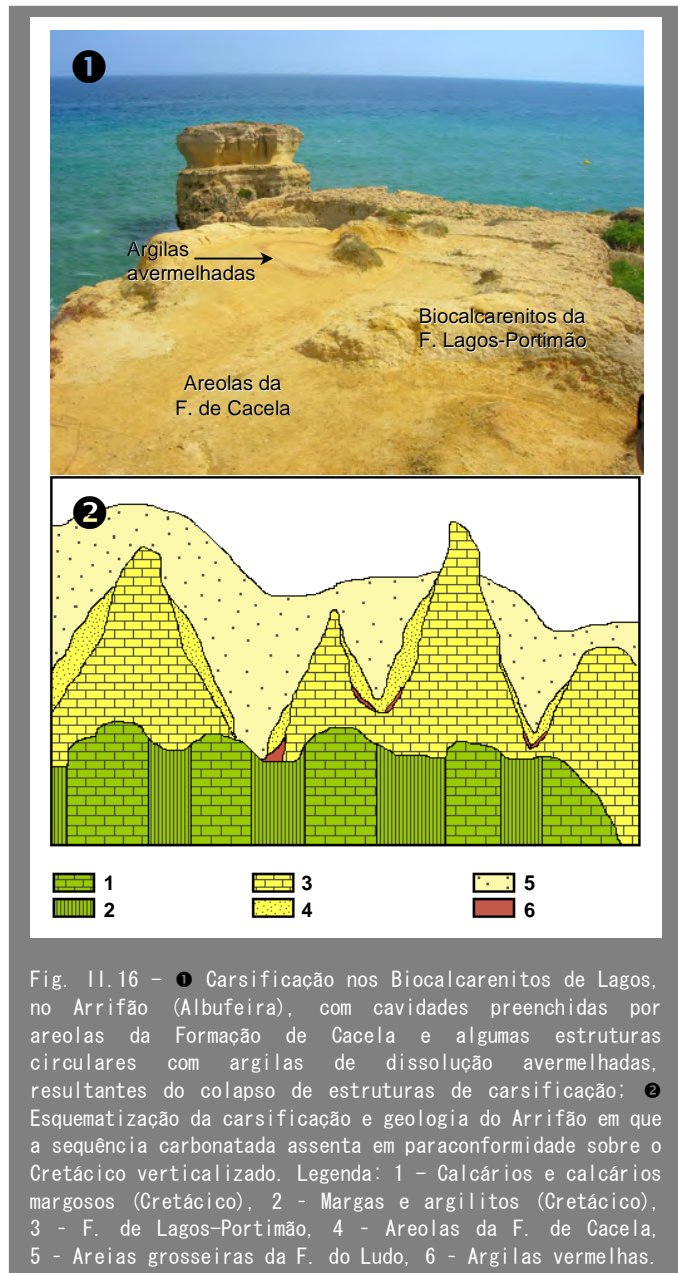


Fig. II.16 – ❶ Carsificação nos Biocalcarenitos de Lagos, no Arrifão (Albufeira), com cavidades preenchidas por areolas da Formação de Cacela e algumas estruturas circulares com argilas de dissolução avermelhadas, resultantes do colapso de estruturas de carsificação; ❷ Esquemática da carsificação e geologia do Arrifão em que a sequência carbonatada assenta em paraconformidade sobre o Cretácico verticalizado. Legenda: 1 – Calcários e calcários margosos (Cretácico), 2 – Margas e argilitos (Cretácico), 3 – F. de Lagos-Portimão, 4 – Areolas da F. de Cacela, 5 – Areias grosseiras da F. do Ludo, 6 – Argilas vermelhas.

riqueza em espículas de espongiários, constituindo uma marga espongolítico-diatomítica, única no contexto do Miocénico português (Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.*, 2006).

C – Membro Arenito Carbonatado dos Olhos de Água (Serravaliano) é equivalente ao Membro Superior da Formação de Lagos-Portimão (Cachão, 1995a,b) ou às Areias de Olhos de Água de Antunes & Pais (1992, 1993) e Manuppella (1992). Corresponde a uma variação lateral do membro anterior. É uma unidade detrítica carbonatada bioclástica, mas menos fossilífera (raros equinóides, ostraídeos, pectinídeos e balanídeos) do que o membro anterior, enriquecida em clastos quartzosos cimentados e com várias estruturas sedimentares. Constitui o suporte das arribas da Praia da Falésia (Albufeira).

2. Formação de Cacela (Miocénico superior, Tortoniano a Messiniano)

Está bem representada no Algarve Oriental, a leste da Falha de S. Marcos – Quarteira, mas é vestigial e esporádica a ocidente, cobrindo apenas algumas depressões cársicas. Assenta em paraconformidade ou discordância de baixo ângulo sobre uma paleosuperfície de abrasão marinha, intramiocénica (Cachão, 1995a). É constituída por depósitos siliciclásticos de areias finas e/ou siltes de cor amarela-alaranjada e esverdeada, intercalados por níveis pelíticos ou, raramente, grosseiros (Conglomerado de Galvanas) (Pais, 1982; Antunes & Pais, 1992; Cachão, 1995a, Antunes *et al.*, 2000).

A – Membro Conglomerados e areolas fossilíferas de Ribeira de Cacela é equivalente ao Membro Inferior da Formação de Cacela (Antunes *et al.*, 1981; Pais, 1982) e apenas ocorre na Ribeira de Cacela. Corresponde a arenitos finos mais ou menos micáceos, ricos em associações diversificadas de fósseis de moluscos (nanofósseis calcários, foraminíferos planctónicos, bivalves de várias espécies, gasterópodes, escafópodes, dentes de seláceos, balanídeos e briozoários) em muito bom estado de preservação, formando a jazida fossilífera de Cacela, com elevado valor em termos do Património Paleontológico de Portugal (Cachão *et al.*, 1998; Santos *et al.*, 1998; Pereira & Moura, 2006).

B – Membro Areolas e argilitos de Cacela Fábrica, equivalente ao Membro Médio da Formação de Cacela (Antunes *et al.*, 1981; Pais, 1982 e redefinida por Cachão, 1995c). Ocorre principalmente na zona da Fábrica de Cacela mas também em S. João da Barra, Pinhal do Gancho (Praia Verde) e Aldeia Velha (Aljezur). É formada por areolas amarelo-alaranjadas, intercaladas por níveis pelíticos acinzentados que formam as arribas costeiras desta região. Contém menos macrofósseis do que a unidade inferior, com esporádicos ostraídeos e pectinídeos, moldes internos de moluscos indeterminados, e moldes externos de equinodermes. Apresenta forte bioturbação.

C – Membro Areolas e arenitos grosseiros de Galé-Oura equivalente ao Membro Superior da Formação de Cacela (*sensu* Cachão, 1995b). O corte tipo foi definido na região da Galé-Oura (Cachão, 1995b). Engloba as unidades de Bornacha (entre Cacela e Monte-Gordo),

Quelfes (Faro), Siltito glauconítico da Campina de Faro (Antunes & Pais, 1992, 1993; Antunes *et al.*, 1997, 2000), Areolas de Galé – Oura (Albufeira) e Areolas de Ameijeira (Lagos e Aljezur). É mais rico em detritos grosseiros (areão e pequenos seixos rolados de quartzo), mas com menos fósseis (ostraídeos, pectinídeos e balanídeos).

3. Formação do Ludo (Pliocénico a Plistocénico inferior?), inicialmente assim designada por Moura & Boski (1994), compreende os membros seguintes:

A – Membro Areias fossilíferas de Monte Negro - Praia da Falésia (Pliocénico inferior; Moura *in* Terrinha *et al.*, 2006) é equivalente ao Membro Areias de Monte Negro, de acordo com Moura & Boski (1994), e Areias da Falésia (em Moura *et al.*, 1998) e equivalente à Formação da Falésia em Cachão (1995c). Aflora nas arribas costeiras da Praia da Falésia – Açoteias, formando espessas séries areníticas, feldspáticas, esbranquiçadas ou avermelhadas, de granularidade média a grosseira, com níveis de seixos bem rolados e diversas figuras sedimentares, que indicam migração lateral para leste dos corpos arenosos (Moura *et al.*, 1998). No topo ocorrem areias mais finas com argilas intercaladas, por vezes, bioturbadas e fossilíferas (Moura *et al.*, 1998). As areias de Monte Negro são equivalentes laterais das Areias da Falésia (Moura, 1998; Moura *et al.*, 1998) mas mais finas, micáceas, bioturbadas e com lentículas fossilíferas na base e elementos rolados de vertebrados fósseis (seláceos, crocodilos, cetáceos) provenientes da erosão e remobilização dos níveis carbonatados da Formação de Lagos-Portimão.

B – Membro Areias de Faro-Quarteira, tem ampla distribuição geográfica por todo o litoral meridional e foi alvo de estudos detalhados por Moura & Boski (1994, 1999), Boski *et al.* (1995), Cachão *et al.* (1998) e Moura *et al.* (1998), que levaram à sua inclusão na unidade mais ampla da Formação do Ludo. É considerado de idade Pliocénico por diversos autores (Moura & Boski, 1994, 1999; Moura, 1998) e do Plistocénico por outros (Antunes *et al.*, 1997, 2000). Mais recentemente Moura *in* Terrinha *et al.* (2006) atribui idade entre Pliocénico superior e Plistocénico inferior. Este membro inclui a unidade genética “Areias de Ludo” em Moura *et al.* (1998) e Moura (1998).

As Areias de Faro-Quarteira têm características algo diferentes do membro precedente, provavelmente devido à transferência da principal área fonte de alimentação do Cretácico gresoso para o Paleozóico da Serra Algarvia (Moura *in* Terrinha *et al.*, 2006). Trata-se de arenitos bem calibrados, de grão médio a grosseiro, alaranjados ou avermelhados, ricos em feldspatos e goetite, numa matriz argilosa. Por vezes tem níveis mais grosseiros intercalados com grãos de quartzo sub-angulosos e com figuras sedimentares, como paleocanais e estratificação entrecruzada. No seio das Areias de Faro-Quarteira estão canalizadas as Areias do Ludo, esbranquiçadas, de grão grosseiro a médio, caulíníticas e geralmente maciças.

C – Membro Areias e cascalheiras de Gambelas (Plistocénico médio a superior; Moura & Boski, 1999; Moura *in* Terrinha *et al.*, 2006). Na base é constituído por siltes pedolizados de cor amarelo-torrado com manchas avermelhadas, seguido de areias vermelhas grosseiras com matriz argilosa, mal calibradas, com seixo pequeno a médio e estratificação entrecruzada típica. No topo o seixo é grande, de quartzito, grauvaque e xisto. Apresenta conservados pavimentos de canal e barras fluviais e assenta em descontinuidade erosiva sobre as unidades subjacentes. Este membro antecede a instalação da rede hidrográfica actual (Moura, 1998; Moura & Boski, 1999).

A estratigrafia do Neogénico foi, como se referiu, profundamente revista nos últimos anos, tendo conduzido à percepção de um modelo estratigráfico geral baseado em duas sequências deposicionais principais, uma carbonatada e outra arenítica, separadas por um hiato temporal resultante de importantes alterações tectónicas e paleogeográficas (Cachão 1995; Cachão & Silva, 2000; Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.*, 2006). As duas sequências estão descritas por vários sectores (Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.*, 2006), estando os principais afloramentos indicados na Fig. 11.15.

A 1ª Sequência sedimentar neogénica ou Sequência Carbonatada é formada por litótipos de matriz essencialmente carbonatada a carbonatada siliciclástica, com abundantes e diversificadas associações de macrofósseis. Inclui os depósitos mais antigos e aflora principalmente no sector ocidental. A sequência está representada pela Formação de Lagos-Portimão e assenta directamente sobre os depósitos paleozóicos a cretácicos. A sua idade ainda é controversa, mas provavelmente pertence ao intervalo Langhiano a Serravaliano (Miocénico médio) (Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.*, 2006).

A 2ª Sequência sedimentar ou Sequência Arenítica (Tortoniano superior a Pliocénico inferior) é formada por litótipos essencialmente de arenitos siliciosos, em geral pouco cimentados e de granulometria muito variável. Predomina no sector oriental, sobretudo em Cacela, estando ainda bem representada no sector central. A sequência inicia-se pelas areias finas da Formação de Cacela, seguida pelas areias grosseiras da Formação do Ludo. Assenta geralmente sobre a Sequência Carbonatada ou, mais raramente, directamente sobre os sedimentos mesozóicos e paleozóicos.

O mapa com a distribuição geográfica das duas sequências (Fig. 11.15) mostra que a sedimentação neogénica ocorreu de modo assimétrico, de modo a que a Sequência Carbonatada está fortemente representado a oeste de Olhos de Água, enquanto a leste apenas ocorre em pequenos retalhos. O factor condicionante foi a Falha de São Marcos-Quarteira activa neste período, que originou a oeste uma série de abatimentos que possibilitaram a ingressão marinha responsável pela importante sedimentação carbonatada (Formação de Lagos-Portimão).

O contacto entre a série carbonatada e a série arenítica suprajacente é uma paraconformidade intramiocénica que pela sua grande dimensão — a maior superfície bioerosionada conhecida até à data — tem sido designada por mega-superfície bioerosionada (Silva *et al.*, 1999; Domènech *et al.*, 1999). O topo da Sequência

Carbonatada está marcado por inúmeras estruturas bioerosivas atribuíveis ao icnogénero *Gastrochaenolites* (grande bivalve litófago), numa superfície de carsificação truncada por abrasão marinha, correspondente a importante hiato sedimentar ou erosivo.

Ao Holocénico são atribuídos, de modo geral por todos os autores, os aluviões actuais, as areias de duna e de praia actuais, as cascalheiras, os terraços fluviais, alguns tufos calcários, as areias de duna consolidada e os depósitos de praias antigas.

O sistema de ilhas-barreira da Ria Formosa, constitui a estrutura geológica holocénica mais importante do Algarve. Trata-se de um cordão arenoso que se estende desde o Ancão até Cacela e que separa o continente do oceano. O cordão é interrompido por um conjunto de barras de maré que, devido ao sentido da deriva litoral de sedimento, tendem a migrar de oeste para leste, provocando contínua alteração na forma das ilhas e das penínsulas (Moura & Rebelo *in* Terrinha *et al.*, 2006). A sua instalação tem provavelmente 6.25 Ka (Boski *et al.*, 2002) e terá ocorrido devido à associação de diversos factores, como a saliência da paleo-linha de costa no extremo sudeste da arriba de Quarteira, o abrandamento da subida do nível do mar e a abundância de sedimento transportado pela deriva litoral (Moura & Rebelo *in* Terrinha *et al.*, 2006).

11.3.2.3.2 PALEOGEOGRAFIA DO CENOZÓICO

Após a grande lacuna sedimentar correspondente ao Cretácico superior e ao Paleogénico, o início da sedimentação miocénica correspondeu a sedimentos de plataforma litoral carbonatada (Formação de Lagos-Portimão) que se desenvolveu essencialmente a oeste da Falha de Quarteira (Pais *in* Manuppella, 1992).

Antes da sedimentação miocénica, as unidades mesozóicas terão sofrido emersão e carsificação, seguida de uma fase transgressiva que levou à definição de uma paleoplataforma de abrasão marinha, cuja geometria original pode ainda ser observada, servindo de substrato ao entalhe de várias plataformas de abrasão marinha desde a cota zero até aproximadamente 15 m. Essa plataforma inferior apresenta evidências de bioerosão por organismos litófagos (Fig. 11.17), materializando uma superfície transgressiva sobre a qual ocorreu a deposição da Sequência Carbonatada.

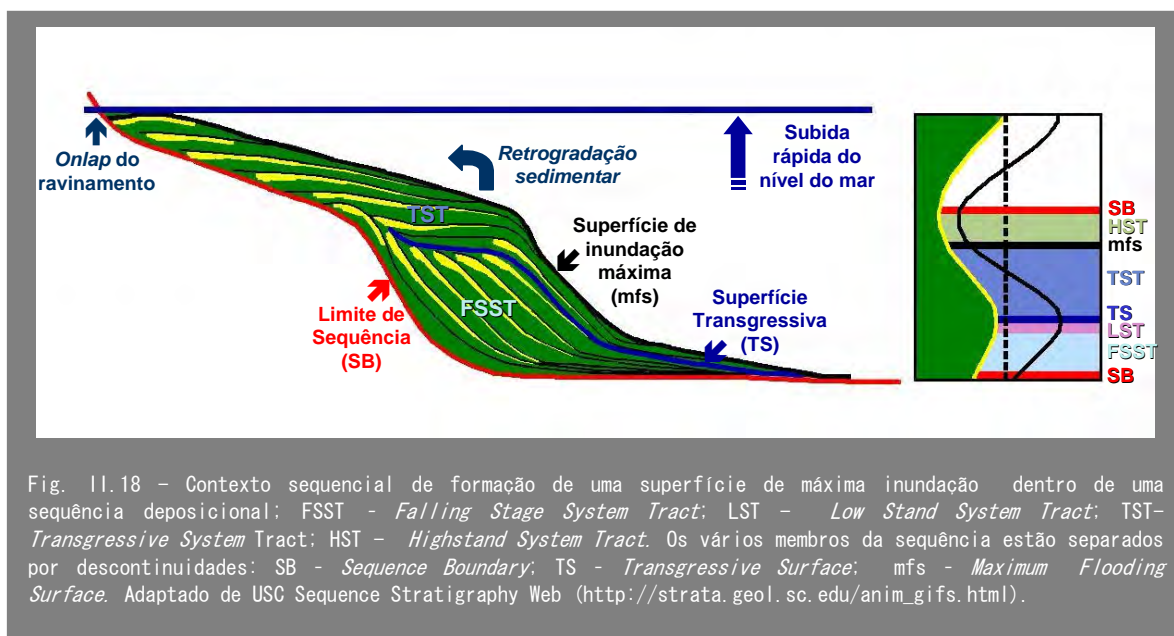
Os sedimentos neogénicos do Algarve podem ser interpretados, do ponto de vista de evolução tectono-sedimentar e paleogeográfica, com base na relação espacial entre dois conjuntos sedimentares: um conjunto inferior essencialmente carbonatado, representado pela Formação de Lagos-Portimão, e outro superior, essencialmente arenítico, constituído pelas formações de Cacela e do Ludo (Gachão *et al.*, 1998). A ocorrência de ciclos deposicionais é sugerida pela evolução de fácies e pela ocorrência de descontinuidades sedimentares, permitindo o enquadramento da estratigrafia do Neogénico nos termos gerais de uma estratigrafia sequencial.



A estratigrafia sequencial subdivide a secção sedimentar em pacotes separados por não conformidades (*SB-Sequence Boundary*) e superfícies internas que correspondem à superfície transgressiva (*TS-Transgressive Surface*) e à superfície de máxima inundação (*mfs-Maximum Flooding Surface*).

A geometria sedimentar da sequência deposicional é função das variações do nível do mar e da taxa de sedimentação. O FSST (*Falling Stage System Tract*) forma-se associado à descida do nível do mar e a elevadas taxas de sedimentação que forçam a regressão e geração de uma sequência progradante. Este sistema termina quando o nível do mar começa a aumentar lentamente e se inicia a sobreposição do LST (*Lower System Tract*) que representa uma acumulação sedimentar progradante, terminando com uma superfície acima do nível do mar sujeita a erosão (*TS-Transgressive Surface*), constituindo uma superfície de ravinamento. O TST (*Transgressive System Tract*) inicia-se quando o nível do mar começa a aumentar rapidamente ocorrendo invasão progressiva da costa, e é caracterizado por uma taxa de sedimentação relativamente baixa, formando uma sequência retrogradante. Termina por uma superfície de máxima inundação (*mfs*) sujeita a erosão e ravinamento. Quando a subida do nível do mar abranda começa a depositar-se o HST (*Highstand System Tract*) numa sequência progradante (Fig. 11.18).

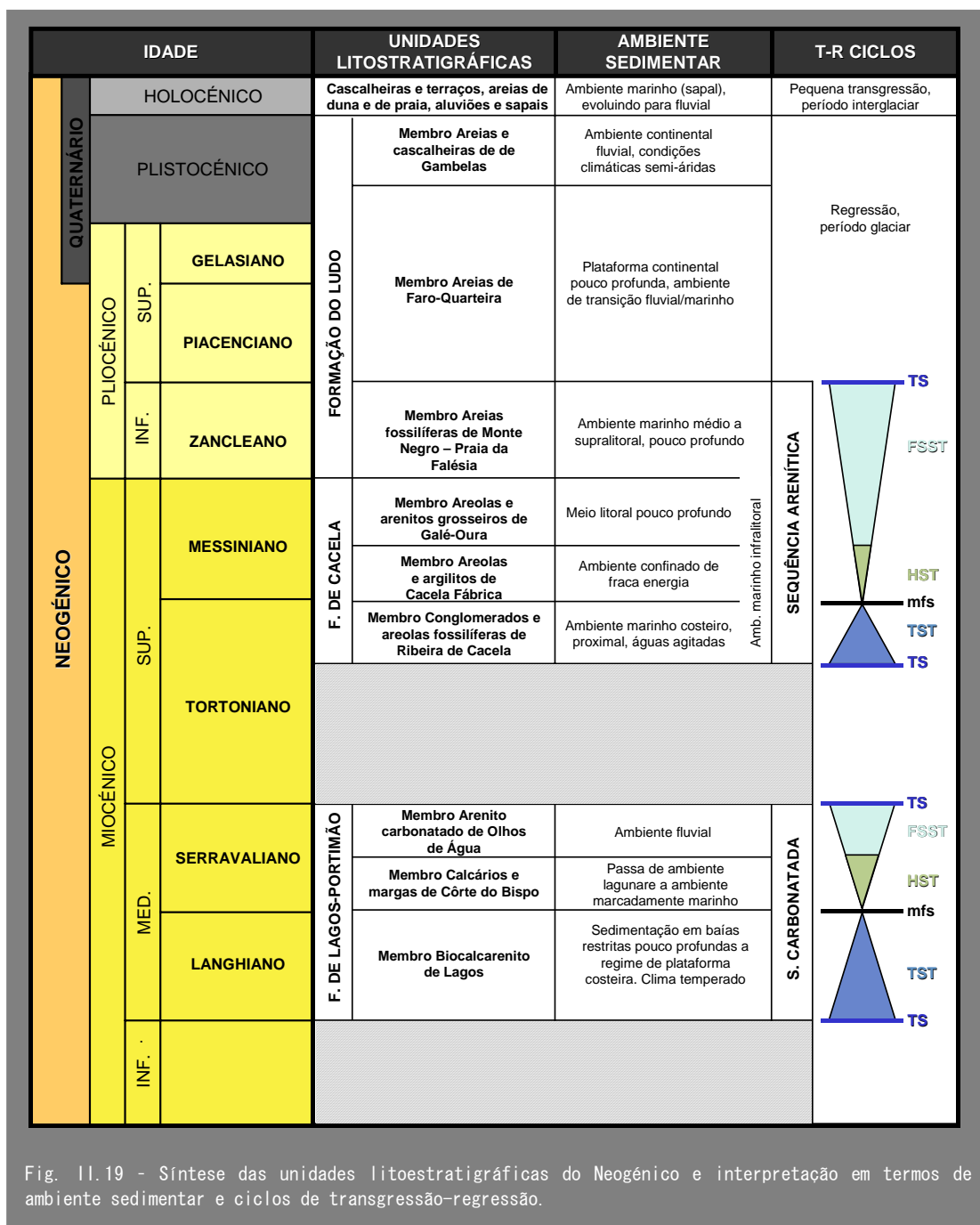
A estratigrafia e a paleogeografia do Neogénico do Algarve podem ser acompanhadas na Fig. 11.19.



1ª Sequência Sedimentar ou carbonatada (Langhiano a Serravaliano inferior):

De acordo com Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.* (2006) a primeira sequência deposicional inicia-se com o Biocalcarenito de Lagos (Membro inferior da Formação de Lagos-Portimão), correspondendo a um TST, ou seja, depósitos retrogradantes acumulados durante a rápida subida do nível do mar, sobre a superfície subaérea erosiva. Este período caracteriza-se por acentuado eustatismo positivo, com deslocamento da linha de costa de cerca de 20 Km para o continente em relação à sua posição actual (Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.*, 2006). A associação fossilífera (gasterópodes, bivalves, endo- e epibentónicos, algas calcárias, briozoários, equinodermes e macroforaminíferos bentónicos) da unidade indica condições climáticas temperadas quentes (Brachert *et al.*, 2003). A comparação com as descrições de lito- e biofácies do sudoeste do Golfo da Califórnia (Halfar *et al.*, 2004), permite interpretar as fácies mais carbonatadas como estando provavelmente associadas a sedimentação em baías restritas pouco profundas e as fácies carbonatadas siliciclásticas fossilíferas, associadas a regime de plataforma costeira (Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.*, 2006).

O Membro Médio da mesma unidade (Calcários e margas de Côrte do Bispo) que se encontra disperso sobre substratos de diversas idades, materializa um HST residual (Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.*, 2006), ou seja, depósitos formados quando a taxa de acumulação de sedimentos excede a taxa de aumento do nível do mar, produzindo uma sedimentação progradante. Este modelo interpretativo, explica as características sedimentares de Côrte do Bispo (Bensafrim), que passa de argilitos com raros nanofósseis calcários, típicos de fácies lagunares, a sedimentos carbonatados fossilíferos de ambiente marcadamente marinho (Cachão, 1995).



A fase regressiva (FSST) está mal representada em afloramento, correspondendo ao Membro Superior da Formação de Lagos-Portimão (Arenito Carbonatado dos Olhos de Água), de arenitos carbonatados pouco fossilíferos e ricos em estruturas sedimentares.

A principal característica da primeira sequência sedimentar é o seu carácter carbonatado que aponta para uma temperatura das águas marinhas suficientemente elevada de modo a possibilitar certa litificação sin-sedimentar. Porém, a existência de uma biofácies com macroforaminíferos bentónicos heterostegénídeos durante o Miocénico médio

(Langhiano a Serravaliano), aponta para condições deposicionais gerais compatíveis com paleotemperaturas temperadas, não ultrapassando os 20 °C, dentro do domínio da produção de “carbonatos frios”, com equivalentes actuais na província carbonatada temperada da Austrália Meridional (Brachert *et al.*, 2003). Assim o ambiente de deposição da Formação de Lagos-Portimão deverá corresponder a um clima temperado frio.

À escala de Portugal continental a Formação de Lagos-Portimão materializa o Segundo Ciclo Depositional do Neogénico marinho (Cachão & Silva, 2000), que terá sido desencadeado pelo acentuado eustatismo positivo global (Cachão & Silva, 2000) que caracterizou o Miocénico médio, cujo máximo transgressivo terá ocorrido no Serravaliano inferior a médio (Cachão, 1995).

O Primeiro Ciclo sedimentar do Neogénico marinho de Portugal continental, caracterizado por associações de fósseis de organismos tropicais, como corais recifais, não está representado *onshore* na Bacia Algarvia.

Com base na análise da superfície de contacto entre a Sequência Carbonatada e o início da Sequência Arenítica, Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.* (2006) consideram que após a deposição das unidades carbonatadas em ambiente marinho de pequena profundidade, seguiu-se a sua emersão, a erosão subaérea e uma importante fase de carsificação intra-miocénica. Posteriormente, a subida do nível do mar terá permitido o entalhe de uma plataforma de abrasão marinha, durante o qual as unidades carbonatadas funcionaram como substrato rochoso para as novas comunidades costeiras tortonianas (contemporâneas da deposição dos níveis fossilíferos de Cacela) cujos elementos litófagos produziram marcas bioerosivas (icnofósseis *Domichnia* de bivalves), formando uma mega-superfície erosiva (Domènech *et al.*, 1999), que foram posteriormente fossilizadas pela deposição das areolas suprajacentes. Esta superfície transgressiva marca um limite entre a Sequência Carbonatada e a Sequência Arenítica e materializa uma lacuna no registo estratigráfico de aproximadamente 3 Ma, entre o Serravaliano superior e o Tortoniano superior (Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.*, 2006).

2ª Sequência Sedimentar (Tortoniano superior a Plistocénico):

No início da 2ª Sequência Sedimentar ou Sequência Arenítica, o ambiente de deposição era marinho, de águas agitadas e pouco profundas, o que conduziu à lavagem da maioria dos depósitos residuais de dissolução da fase de carsificação.

Inicialmente, no Tortoniano superior a Pliocénico inferior (?), esta sequência é arenítica fina (areolas da Formação de Cacela, de acordo com Cachão & Freitas, 1998), de ambiente marinho infralitoral, passando progressivamente ou por superfície erosiva, a arenítica grosseira a conglomerática (Formação do Ludo do Pliocénico a Plistocénico, de acordo com Cachão, 1995) em ambiente marinho médio a supralitoral.

Esta sucessão arenítica representa uma sequência completa em termos de estratigrafia sequencial, iniciando-se na superfície erosiva transgressiva, com deposição retrogradante associada a rápida subida no nível relativo do mar (TST), passando por uma fase de estabilização do nível costeiro com sedimentação progradante

importante (HST) e finalmente deposição progradante associada a recuo da linha de costa (FSST).

A 1ª etapa de rápida transgressão está representada pelos níveis fossilíferos com componente terrígena (Membro Inferior da Formação de Cacela, jazida da Ribeira de Cacela), correspondendo a fácies marinha costeira, proximal (Cachão & Silva *in* Terrinha *et al.*, 2006). O HST corresponde às Areolas de Oura e Areolas e Argilitos de Cacela Fábrica (Membro Médio da Formação de Cacela) com característicos horizontes de condensação, com glauconite e concentrações em dentes de peixes teleóstomos e seláceos. As características da unidade com areolas e argilitos indicam um ambiente deposicional confinado de fraca energia onde, a incrementos na sedimentação marinha traduzida pelas areolas, se seguem períodos marcados pela decantação de material pelítico.

A fase regressiva propriamente dita inicia-se com as areolas do Membro Superior da Formação de Cacela, passando a arenitos grosseiros conglomeráticos da Formação de Ludo. As Areias da Falésia, da base da Formação do Ludo, correspondem à deposição de areias fluviais em meio litoral pouco profundo, numa bacia sinsedimentar estruturada em semi-graben a partir do Miocénico superior (Manuppella, 1992). A fonte de alimentação do sistema fluvial foi essencialmente as formações gresosas do Cretácico e do complexo vulcano-sedimentar do Jurássico inferior (Moura *in* Terrinha *et al.*, 2006).

Segue-se a deposição da unidade de Areias de Faro-Quarteira, durante o Pliocénico superior, em plataforma continental pouco profunda, em que a associação foraminífera presente constitui uma biofácies de transição de fluvial a marinho. Genericamente correspondem a areias da plataforma de abrasão, externa e pouco profunda (Moura, 1998; Moura *et al.*, 1998). Após a sedimentação das areolas da Formação de Cacela e, pelo menos, de parte dos arenitos grosseiros da Formação do Ludo, ocorre nova fase de emersão durante a qual a morfologia cársica herdada, sofre nova fase de dissolução ainda mais intensa, resultando no aprofundamento e alargamento das depressões entalhadas e no subsequente colapso das unidades anteriormente sedimentadas. Nestes casos, as únicas evidências da sedimentação fina da Formação de Cacela ocorrem junto às paredes carbonatadas das depressões, em associação com uma argila vermelho-acastanhada. Estes aspectos são particularmente evidentes na região de Lagos (Praia de Porto de Mós - Praia de Don' Ana), de Armação de Pêra e de Albufeira (Arrifão).

As duas sequências, carbonatada e arenítica, apresentam distinto quimismo das águas marinhas. Enquanto na primeira a sedimentação carbonatada estava associada à precipitação directa a partir da água do mar, na segunda, esta passa a depender exclusivamente da dissolução diagenética de bioclastos.

Na Sequência Arenítica o início da sedimentação marinha (Formação de Cacela) está associado ao Terceiro Ciclo deposicional do Neogénico marinho português (Cachão & Silva, 2000) e é condicionado por subsidência tectónica, marcadamente diacrónica, o que é interpretado como o resultado da migração da subsidência de sul para norte, acompanhando as últimas fases de deformação bética (Cachão & Silva, 2000).

Em resumo, o Neogénico do Algarve corresponde a duas sequências de 2ª ordem depositadas durante dois ciclos eustáticos — as transgressões do Miocénico médio e superior — tendo a deposição da 2ª sequência também sido fortemente influenciada pela Orogenia Bética (Terrinha, 1998). Embora ambas as sequências transgressivas sejam caracterizadas por incursão marinha, o máximo transgressivo atingido durante a Sequência Carbonatada (Formação de Lagos-Portimão) foi bastante mais importante.

O início do Quaternário coincide com um acentuado arrefecimento acompanhado por variações glacio-eustáticas do nível médio relativo do mar, tendo a sedimentação sido essencialmente continental durante o Plistocénico. As Areias do Ludo (do Membro de Areias de Faro-Quarteira) atribuídas ao Plistocénico inferior testemunham uma sedimentação rápida a partir de suspensões densas, como acontece por exemplo, nas partes terminais dos rios transportando elevada carga detrítica. A sua origem continental é corroborada pela presença de moldes internos de gasterópodes pulmonados bem como pela riqueza em caulinite que apresentam. As Areias do Ludo estão canalizadas nas Areias de Quarteira, representando alterações nas redes hidrográficas com encaixe dos rios no substrato.

A última unidade da Formação do Ludo (Areias e cascalheiras de Gambelas), do Plistocénico superior, é característica de sistemas fluviais de canais entrançados com elevada capacidade de migração lateral, ou seja, redes de drenagem efémeras, em condições climáticas semi-áridas (Moura *in* Terrinha *et al.*, 2006). Neste período, a cota do nível médio relativo do mar atingiu 3 m acima da actual (Albardeiro, 2004; Moura *et al.*, 2006), encontrando-se hoje essas plataformas a cota variável entre 2 e 5 m, uma vez que foram deslocadas por falhas. Desenvolveram-se solos de tipo mediterrâneo (termo inferior das Areias e cascalheiras de Gambelas). Os dois termos superiores desta unidade, do final do Plistocénico, erodem esses solos e são parcialmente contemporâneos do último período glacial, durante o qual a degradação da vegetação favoreceu a erosão, levando ao fornecimento de elevada carga detrítica para o sistema fluvial.

Com a transgressão holocénica foram escavadas ou apenas retocadas as arribas do litoral actual e depositados aluviões, areias de praia e de duna, salientando-se a formação de estruturas de ilhas-barreira (Ria Formosa).

O Holocénico corresponde a um estágio interglaciário caracterizado por uma temperatura média elevada apesar de ocorrerem frequentes oscilações climáticas, embora não tão amplas como as que ocorrem entre períodos glaciares e interglaciares, principalmente motivadas por ajustes no padrão de circulação do Atlântico Norte (Broecker, 2000). Em consequência do aquecimento global que se seguiu ao Último Máximo Glacial, originando temperaturas 5° a 12° mais elevadas na margem ibérica (Abreu *et al.*, 2003), o nível do mar subiu rapidamente, originando rápida migração da linha de costa para o continente e gerando a evolução das zonas vestibulares dos rios para vastos sapais. Tal é testemunhado por uma série monótona de argilas com associação de

foraminíferos onde estão presentes espécies de carapaça aglutinada, típicas de alto sapal (Boski *et al.*, 2002).

A estabilização do nível médio relativo do mar traduziu-se, nos estuários algarvios, num aumento de sedimentação fluvial em detrimento da influência marinha.

À série argilosa do Holocénico inferior de preenchimento dos estuários, sobrepõem-se sedimentos arenosos provenientes da plataforma continental adjacente, traduzindo maior afluência de sedimentos terrígenos ao litoral, provavelmente devido a um aumento da precipitação associada à transição do episódio climático Boreal para o Atlântico (Moura *et al.*, 2001). O episódio climático Atlântico (rápido aumento do nível do mar) está marcado na Baía de Armação de Pêra por dunas transgressivas ou aeolianitos, correspondendo a dunas costeiras consolidadas com elevado conteúdo de carbonato biogénico mobilizado dos sedimentos marinhos pouco profundos (Brooke, 2001). O desenvolvimento dos referidos aeolianitos está relacionado com variações holocénicas (Moura *et al.*, 2007), estando particularmente a sua cimentação associada ao aumento de humidade do episódio climático Atlântico (Moura *et al.*, 2006; Moura & Rebelo *in* Terrinha *et al.*, 2006). Sobre os aeolianitos assenta um sistema dunar com 200 m de largura indicador da relativa estabilidade da linha de costa desde há cerca de 3.5 Ka.

Desta forma os depósitos quaternários são essencialmente detríticos (areias vermelhas, brancas e de duna, aluviões e terraços) e têm maior extensão junto ao litoral. No interior são sobretudo importantes os depósitos de “terra rossa” que cobrem o fundo de algumas depressões cársicas e, localmente, alguns terraços e aluviões fluviais.

II.4 ENQUADRAMENTO DOS DEPÓSITOS ARGILOSOS DO ALGARVE

II.4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE DEPÓSITOS ARGILOSOS

O World Bank (Noestaller, 1987) define os minerais industriais como minerais não-metálicos, não combustíveis, extraídos e transformados para utilizações industriais, incluindo também alguns minérios metálicos usados em aplicações não metalúrgicas e materiais rochosos, consolidados ou não (como areia, seixo, britas e rochas ornamentais) e produtos transformados (como o cimento e os refractários). Das inúmeras matérias primas não-metálicas sobressaem as argilas que constituem um recurso mineral importante por ser o que permite aplicações industriais em maior número e diversidade relacionadas com certas características específicas da argila ou dos seus depósitos. Dentre elas destaca-se (Gomes, 2002):

- Granularidade muito fina e forma dos cristais lamelar, tabular ou fibrosa, em que as relações diâmetro/espessura, no caso lamelar, ou comprimento/diâmetro, nos casos tabular e fibroso, são muito elevadas
- Grande diversidade estrutural e química dos minerais argilosos
- Superfície específica variável, por vezes muito elevada
- Os minerais argilosos contêm carga eléctrica superficial que lhes confere capacidade de troca iónica, incorporando diversos catiões de forma reversível
- Inércia química e forte poder absorvente e adsorvente
- Dispersão fácil em água ou outros solventes, formando suspensões estáveis ou instáveis dependendo do pH do meio, mas este pode ser facilmente controlado
- Reologia própria que pode ser modificada e controlada
- Facilidade em formar depósitos de dimensões consideráveis onde a argila apresenta certa homogeneidade
- A extracção fácil e feita a céu aberto, devido à sua ocorrência geralmente superficial
- O processo de refinação fácil e realizado, em regra, por via húmida.

Devido aos minerais argilosos, na presença da água as argilas desenvolvem uma série de propriedades tais como plasticidade, resistência mecânica a húmido, retracção linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas que explicam a sua grande variedade de aplicações tecnológicas, como na indústria de cerâmica, borracha, papel, metalurgia, petróleo, agrícola, química ou engenharia civil.

O que diferencia os vários minerais argilosos que podem compor uma argila é essencialmente a estrutura e as substituições que podem ocorrer dentro da estrutura, como são os casos do Al pelo Mg ou Fe, e do Si pelo Al ou Fe, principalmente, e a consequente neutralização, por alguns catiões, das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas eléctricas dos iões. Dessa forma, praticamente não ocorre substituição na caulinite. Na illite ocorre substituição, em que o catião neutralizante

é o K. Na montmorilonite também ocorrem substituições e os catiões neutralizantes podem ser o Na, Ca, o K e outros.

As variações referidas implicam diferenças nas características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas. Por exemplo, as argilas maioritariamente formadas por caulinite, ou seja sílica e alumina, são as mais refractárias, enquanto as outras, devido à presença de K, Fe e outros elementos, têm uma refractariedade mais reduzida. No entanto, a presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas, pode afectar substancialmente as características de uma argila para uma dada aplicação. Por esse motivo é prática corrente o processo de beneficiação para muitas aplicações, que consiste na eliminação dos minerais indesejáveis por processos físicos.

Dependendo das características composicionais das suas propriedades, as argilas podem ter várias aplicações industriais, sendo-lhes atribuídos diversos nomes como mostra, por exemplo, Santos (1989). Em termos gerais são classificadas em argilas especiais e argilas comuns com base no valor económico dos produtos com elas fabricados.

As argilas especiais como o caulino, a bentonite, as argilas fibrosas, as argilas refractárias (*fire-clay*) ou as argilas plásticas e refractárias (*ball-clay*), têm aplicações mais nobres, mas constituem matérias primas de distribuição restrita e de volume reduzido e, portanto, possuem elevado valor acrescentado e são frequentemente comercializadas a nível internacional. Este tipo de argilas não é conhecido no Algarve.

As argilas comuns caracterizam-se por terem maior complexidade e variabilidade composicional do que as argilas especiais, o que leva ao seu uso em aplicações menos nobres e, consequentemente, de menor valor económico. São portanto materiais que ocorrem em grande volume e que possuem baixo preço, razões por que o seu local de extracção deve situar-se próximo da fonte de consumo para não exigir gastos de transporte escusados, e destinando-se apenas a mercados locais. A sua utilização está relacionada com o desenvolvimento populacional, atingindo maior grau de utilização durante as fases de maior crescimento populacional e/ou desenvolvimento económico de uma determinada região.

Entre as argilas comuns destaca-se a argila para cerâmica estrutural ou para a indústria de construção pesada (*brick-clay*), utilizada na produção de tijolo, telha, abobadilha, tijoleira e mosaico, e a argila para olaria, muito plástica (*pottery-clay*), com a qual se produz cerâmica utilitária (de mesa e ornamental) de terracota (Gomes, 2002).

A argila comum utilizada na indústria cerâmica vermelha, vulgarmente designada por “barro vermelho”, forma depósitos de natureza sedimentar com alternância de estratos mais argilosos, areníticos ou carbonatados, evidenciando heterogeneidade composicional e granulométrica. Geralmente as argilas comuns são formadas por argilas ilítico-cauliníticas, mais ou menos arenosas, por vezes carbonatadas (calcite e dolomite) e frequentemente ricas em SiO_2 e pobres em Al_2O_3 , podendo ter como acessórios o feldspato e os óxidos ou hidróxidos de ferro (hematite, goetite). Para o fabrico de

telhas, tijolos e cerâmicas afins a presença de quartzo, feldspato ou hidróxidos de ferro e alumínio e de carbonatos de cálcio e magnésio (estes se em grãos de tamanho inferior a 1 µm) em quantidades moderadas, é vantajosa, enquanto a presença de gesso, sulfato de magnésio e pirite é prejudicial e devem ser excluídos (Lucas, 1991).

A grande maioria dos depósitos de argilas comuns corresponde a formações continentais de origem fluvial, deltaica e lacustre.

A extracção da argila decorre a céu aberto e muitas vezes é necessário lotar argilas diferentes provenientes do próprio depósito, ou lotar, numa fase de pré-tratamento na unidade fabril, argilas oriundas de diferentes depósitos ou barreiros. Geralmente empregam-se duas ou mais argilas, uma mais plástica (gorda) e outra menos plástica (magra), misturando-as segundo percentagens ditadas pela experiência e que variam consoante os produtos a obter.

Por vezes existem recintos descobertos, junto da unidade extractiva ou transformadora, onde a argila fica exposta ao intemperismo durante algum tempo, uma vez que o envelhecimento favorece certas propriedades reológicas da argila. Durante o envelhecimento ocorre desagregação e individualização das partículas de argila por efeito das variações de temperatura e de estados seco-húmido. Por possuir uma maior superfície a ser hidratada devido à subdivisão das partículas, uma argila envelhecida, além de requerer mais água para ser convenientemente amassada, não só a sua plasticidade e coesão aumentam, como ainda suporta melhor as tensões que a secagem impõe (Gomes, 2002).

Só muito raramente a argila é utilizada tal como é extraída dos barreiros. Em regra, é submetida a tratamentos de graus de complexidade variados que podem ser de dois tipos: refinação e beneficiação. Enquanto o primeiro compreende processos essencialmente físicos que promovem o enriquecimento da argila em finos (minerais argilosos) — sendo exemplos a crivagem, a sedimentação, a centrifugação, a prensagem, a secagem, etc. — na beneficiação são utilizados os processos essencialmente químicos ou físico-químicos que melhoram a qualidade da argila, por modificação de algumas das suas propriedades, nomeadamente a cor, a plasticidade, a reologia, etc..

II. 4. 2 ARGILAS DO ALGARVE

Em termos gerais o Algarve é rico em certas matérias primas não-metálicas, como calcários, dolomitos e rochas ornamentais, mas o mesmo não se verifica em relação às argilas e às areias. As argilas existentes são muito penalizadas devido a elevados teores em alcalino-terrosos (5 a 12 %) que as tornam de má qualidade para serem exploradas na indústria cerâmica (Oliveira, 1992).

Todos os depósitos argilosos do Algarve se enquadram no domínio das argilas comuns, ou argilas para cerâmica de “barro vermelho”, que abastecem uma indústria de construção pesada em desenvolvimento, razão por que esta indústria transformadora se localiza preferencialmente junto das áreas de ocorrência dos melhores jazigos. No

entanto, a modernização tecnológica do sector industrial do barro vermelho não tem sido acompanhada convenientemente pelo estudo pormenorizado das jazidas de matéria prima. Por este facto, as reservas disponíveis não se encontram totalmente inventariadas, embora sejam de prever boas perspectivas para uma expansão industrial futura em certas zonas (Moreira, 1991).

O primeiro estudo com vista à caracterização dos depósitos argilosos do Algarve foi o de Manuppella *et al.* (1985), que aborda uma vertente de campo e outra laboratorial. Na primeira, é feita a descrição litológica das frentes de exploração de todos os barreiros conhecidos à data, quer activos quer já abandonados. Na segunda, são caracterizadas as 28 amostras dos níveis argilosos, dos pontos de vista mineralógico, químico e tecnológico, que conduziram ao estabelecimento do tipo de utilização mais adequado para cada uma das argilas estudadas.

Apesar da ocorrência de explorações em sedimentos de todas as idades, do Carbonífero ao Quaternário, o trabalho referido permitiu constatar que, na sua grande maioria, as explorações, incluindo as mais importantes, estavam concentradas nas formações mesozóicas, principalmente na unidade de pelitos, calcários e evaporitos de Silves, do Retiano/Hetangiano (10 explorações), seguido das unidades cretácicas (8) e do Caloviano (3). As restantes explorações situavam-se em formações quaternárias (3), pliocénicas (1) e carboníferas (1). Actualmente, muitas destas explorações estão abandonadas e, por vezes, já nem o local de exploração é reconhecido por ter sido tapado com sedimentos aí depositados e coberto por vegetação. Contudo, muitas outras explorações foram também iniciadas.

Presentemente os principais barreiros em lavra activa podem ser consultados numa base de dados (CERAM – Sistema de Informação de Matérias Primas Minerais com Utilização na Indústria Cerâmica) disponível no e-Geo (Sistema Nacional de Informação Geocientífica) do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P. (INETI), onde são fornecidos diversos dados da exploração, nomeadamente a localização, a situação da produção, os dados da produção anual e da comercialização, bem como as características litológicas da frente de corte. No total, esta base de dados faz referência a 21 explorações de argila comum. A maioria dos registos ocorre na unidade de pelitos de Silves, no Algarve Oriental: 14 explorações no Concelho de Tavira para utilização em cerâmica de construção pesada, 2 em S. Brás de Alportel, para cerâmica de grés, faiança, borracha e agroquímicos, e 1 no Concelho de Lagos, utilizada para construção pesada. Ocorrem 3 explorações nas formações cretácicas, 1 no Concelho de Albufeira (Mem Moniz), associada à fábrica FACEAL, onde é explorada argila para cerâmica de faiança e de grés, e 2 no Concelho de Silves (Algoz), para cerâmica de construção pesada. Por último, está registada uma exploração quaternária em Morgado da Tôr também para cerâmica de construção pesada.

Para além da fundamental contribuição de Manuppella *et al.* (1985) para o conhecimento das características gerais das argilas do Algarve, e da base de dados

CERAM do INETI, que refere e caracteriza os barreiros de lavra activa, pouco mais há sobre o estudo geral das argilas naquela região. Refira-se, contudo, o trabalho de Prates (1986), uma dissertação dedicada ao estudo das formações detríticas do Cretácico do Algarve, que contribui decisivamente para o conhecimento das características dos níveis argilosos desta idade, bem como para referenciar locais, para além dos grandes barreiros, onde esses níveis podem ser mais bem observados. Outro trabalho de referência é o de Hendriks *et al.* (1988), embora incida fundamentalmente nos minerais argilosos e na sua aplicabilidade em análise paleoambiental da Bacia Algarvia.

Para além destes, outros trabalhos fazem referência às argilas do Algarve, mas com um carácter marginal em relação ao conteúdo principal do trabalho. É o caso de algumas teses de doutoramento e de outros trabalhos sobre vários aspectos do Algarve já referidos anteriormente (secção II.3.1), pequenas notas nas notícias explicativas das cartas geológicas que abrangem a região do Algarve (Oliveira, 1984; Manuppella *et al.*, 1987a, Rocha *et al.*, 1989; Oliveira, 1992; Manuppella, 1992), bem como de alguns trabalhos dedicados à compilação da informação existente sobre os recursos minerais não metálicos de Portugal, publicados fundamentalmente pelo Boletim de Minas (do INETI) ou pela revista Geonovas (da Associação Portuguesa de Geólogos), de que se destaca: Pereira (1970), Moreira & Romão (1982), Casal Moura & Grade (1985), Moreira (1991), Lucas (1991) e Moreira (1997).

Casal Moura & Grade (1985) referem como principais ocorrências da matéria prima argila: os xistos alterados do Carbonífero, na zona de Lagos; a unidade de pelitos de Silves, do Retiano-Hetangiano, nas regiões de Vila do Bispo, Silves, Lagos e Tavira; as margas argilosas do Caloviano (Jurássico médio) na região de Faro; as unidades detríticas do Cretácico, no Algarve central (Algoz); as formações argilosas pliocénicas de Aljezur e os sedimentos detríticos do Quaternário, em Portimão, Albufeira, Loulé (próximo da Povoação de Tôr) e Vila Real de Santo António.

A unidade mais antiga da Bacia Algarvia, os Pelitos, calcários e evaporitos de Silves (do Retiano-Hetangiano) é constituída por argilitos siltosos vermelhos, por vezes esverdeados, com intercalações de alguns níveis descontínuos de arenitos e dolomitos. Nesta formação ocorrem inúmeras explorações actuais de argila, em geral de reduzida dimensão e muito próximas das unidades fabris e maioritariamente de carácter artesanal. Esta unidade ocorre numa faixa mais ou menos contínua percorrendo todo o Algarve de leste a oeste, mas a maioria dos barreiros encontra-se no Algarve oriental, sobretudo na região de Santa Catarina da Fonte do Bispo (Concelho de Tavira). Trata-se de argilas essencialmente ilíticas, carbonatadas (calcite e/ou dolomite), ricas em óxidos de Fe (hematite) e, por vezes, com minerais evaporíticos (anidrite, gesso), com proporções bastante variáveis. São, por isso, argilas fortemente penalizadas, sobretudo pela elevada presença de alcalino-terrosos e por materiais evaporíticos, o que restringe bastante o seu campo de utilização.

As formações jurássicas, de plataforma marinha carbonatada, são essencialmente calcárias, ocorrendo alguns níveis de margas, embora geralmente com distribuição bastante mais reduzida. A única área de exploração de argilas jurássicas situa-se em afloramentos da Formação de Telheiro, do Caloviano, e localiza-se a norte de Estói (Manuppella *et al.*, 1987a). Essa unidade tem distribuição relativamente baixa, localizando-se apenas em algumas estruturas em antiforma no Algarve Oriental. Todos os barreiros que existiram na unidade encontram-se na mesma mancha cartografada, uma vez que é o local com materiais mais argilosos, tornando-se mais calcária nas regiões mais a oriente. Trata-se de argilas calcárias essencialmente formadas por minerais argilosos do tipo ilite, exploradas para cerâmica de construção pesada.

Uma das principais fontes de informação sobre as argilas do Cretácico provém de Prates (1986), uma tese de doutoramento inteiramente dedicada às formações cretácicas do Algarve, sobretudo as detríticas, caracterizando-as em termos granulométricos, químicos e mineralógicos. Nela se refere a existência de abundantes níveis argilosos, mas que, na sua maioria, são margosos, tornando-os inadequados para a indústria cerâmica, apesar de conterem fracção argilosa importante. É o caso, por exemplo, dos níveis argilo-margosos de fácies purbeckiana do início do Cretácico (Berriasiano), que podem ser observados no Algarve Central (Porches e Algoz) e Ocidental, ou das margas da Formação de Luz e Formação de Porto de Mós, com ampla distribuição por todo o Algarve.

Perturbações tectónicas no decurso do Cretácico deverão estar na origem de importantes modificações no ambiente de sedimentação que passa de marinho a essencialmente continental, marcadas pela deposição das unidades detríticas da Formação de Sobral (Berriasiano), no Algarve Central, e de Arenitos e argilas de fácies *wealdien* (Barremiano), no Algarve Oriental. Estes níveis constituem os mais adequados à prospecção de argilas com interesse cerâmico uma vez que são de melhor qualidade por não terem os elementos penalizantes que ocorrem em outras formações argilosas. Os afloramentos mais setentrionais do Algarve Central (Algoz e Tunes - Mem Moniz) são os que apresentam características litológicas mais favoráveis à exploração de argilas para cerâmica. Além disso, trata-se das manchas cretácicas em que as unidades carbonatadas têm uma representação muito fraca e as fácies detríticas, continentais, têm maior espessura. São formações predominantemente constituídas por caulinite e ilite, ainda mal estudadas estratigraficamente.

Segundo Prates (1986), no Algarve Oriental, as formações detríticas de fácies *wealdien* ocorrem em vários locais nos afloramentos situados a NE (sector Alfandanga - Marim) e a NW de Faro (sector Estói - Pão Branco), em que o depósito detrítico se dispõe ao longo de uma faixa que se inicia no sector mais oriental e termina próximo de Almansil. Nestes afloramentos os níveis argilosos podem ser carbonatados.

Outro afloramento detrítico mais a oeste, de menor expressão, estende-se de S. João da Venda até próximo de S. Lourenço e a SW de Almansil. Neste sector de S. João da Venda (entre Faro e Quarteira), Almeida (1985) refere a existência de vários barreiros

de exploração de níveis argilosos para indústria cerâmica (Barros de Almancil) entre S. Lourenço e Troto. Segundo Prates (1986) os locais mais favoráveis para amostragem, neste sector, são as trincheiras da linha de caminho de ferro e da EN 125, praticamente paralelas nesta região. As unidades com argila são essencialmente caracterizadas por argilas amarelas com manchas violáceas ou esbranquiçadas.

No Algarve central ocorrem vários afloramentos cretácicos não muito extensos, dispersos a norte, NW e SW de Albufeira, onde ocorrem várias explorações da unidade detrítica com níveis bastante argilosos, que permitiram a instalação local de fábricas de cerâmica. Sobretudo o afloramento mais oriental, situado entre Tunes e Mem Moniz, é constituído praticamente só por terrenos de fácies terrígena com forte componente argilosa, particularmente na região de Vale de Silves, a oeste de Paderne. Já em Manuppella *et al.* (1985) se apontava as boas potencialidades em argilas do Concelho de Albufeira. Estas argilas voltam a aflorar a leste de Lagoa, junto de Porches, onde ocorrem pequenas explorações para abastecer a tradicional olaria local.

Em resumo, o preenchimento meso-cenozóico da Bacia Algarvia é constituído por argilas essencialmente de tipo ilítico, embora em menores percentagens possam aparecer argilas cauliníticas, sobretudo nas formações cretácicas, ou quartzosas como nas formações quaternárias. Estas características permitem concluir que os sedimentos que originaram os depósitos argilosos, ou sedimentaram em ambiente marinho ou então provêm da erosão e da sucessiva ressedimentação de formações marinhas, o que restringe o seu domínio de aplicação ao das argilas comuns. A prospecção de argilas com características especiais e de aplicação mais nobre terá necessariamente que ocorrer nas séries depositadas em ambiente continental, ou, pelo menos, onde as características marinhas não sejam dominantes (Manuppella *et al.*, 1985), como é o caso as unidades detríticas do Cretácico inferior ou as unidades quaternárias de origem fluvial.

Enquanto as argilas residuais do carbonífero e as do Retiano-Hetangiano mantêm uma coloração mais ou menos constante, os depósitos de outras idades apresentam em geral coloração mais variável, sobretudo as das unidades do Cretácico, tornando difícil, pela simples observação de campo, indicar características padrão para as argilas desta ou daquela formação. No entanto, o maior poder corante ocorre nas argilas do Retiano/Hetangiano, enquanto as do carbonífero aliam a esta característica uma maior plasticidade. De um modo geral, as argilas das outras formações, depois de cozidas, são mais resistentes e menos quebradiças. É por estes motivos que algumas fábricas de cerâmica fazem misturas com os diversos tipos de argilas.

Em nenhum dos trabalhos anteriores se faz qualquer alusão às características das argilas do Complexo Vulcano-Sedimentar, do Hetangiano, havendo apenas estudos restritos feitos nos afloramentos eruptivos. No entanto, os elementos já disponíveis mostram resultados promissores no que se refere ao seu conteúdo em argilas especiais, tendo já sido referida uma ocorrência de vermiculite no Monte de S. Miguel, em Moncarapacho.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 MATERIAIS ESTUDADOS

III.1.1 DEFINIÇÃO DA AMOSTRAGEM

A Região do Algarve não se encontra totalmente coberta por levantamento geológico na escala 1:50 000; existem as cartas correspondentes à zona litoral mas não as referentes à Serra Algarvia, como se pode observar na Fig. II.5. Por esse motivo, o trabalho de campo realizado teve como base as folhas Ocidental e Oriental da Carta Geológica da Região do Algarve, à escala 1:100 000 (Manuppella, 1992). Esta carta abrange a totalidade da Região Algarvia, Distrito de Faro, na qual estão representadas unidades pertencentes à Zona Sul Portuguesa e à Orla Sedimentar Algarvia.

A localização dos pontos de amostragem foi efectuada com base nas Cartas Militares de Portugal na escala 1:25 000, do Instituto Geográfico do Exército. Na Fig. III.1 mostra-se as cartas topográficas que cobrem toda a área do Algarve, apresentando-se destacadas aquelas que contêm pontos de amostragem deste estudo.

Em anexo (A-I) apresenta-se um quadro com a listagem das amostras recolhidas nos locais seleccionados da Região Algarvia. Para além da referência das amostras e de uma sumária descrição litológica, inclui-se informação relativa ao tipo de local onde foram colhidas (barreiro, afloramento, etc.), bem como as respectivas coordenadas geográficas, utilizando a quadrícula quilométrica de Gauss – Elipsóide Internacional, Datum de Lisboa. Outra importante informação contida na tabela é a definição do código de cores utilizado para referenciar amostras de diferente idade e que irá ser usado ao longo de todo este estudo, incluindo pontos nos gráficos, referentes à análise

geoquímica. Note-se que foram definidas diferentes cores para quando se pretende referir amostras de um amplo período de tempo (Ex: Cretácico, Jurássico, etc.), ou particularizar certos aspectos, atribuindo cores distintas a períodos de tempo mais curtos ou a unidades provenientes de formações litoestratigráficas diferentes.

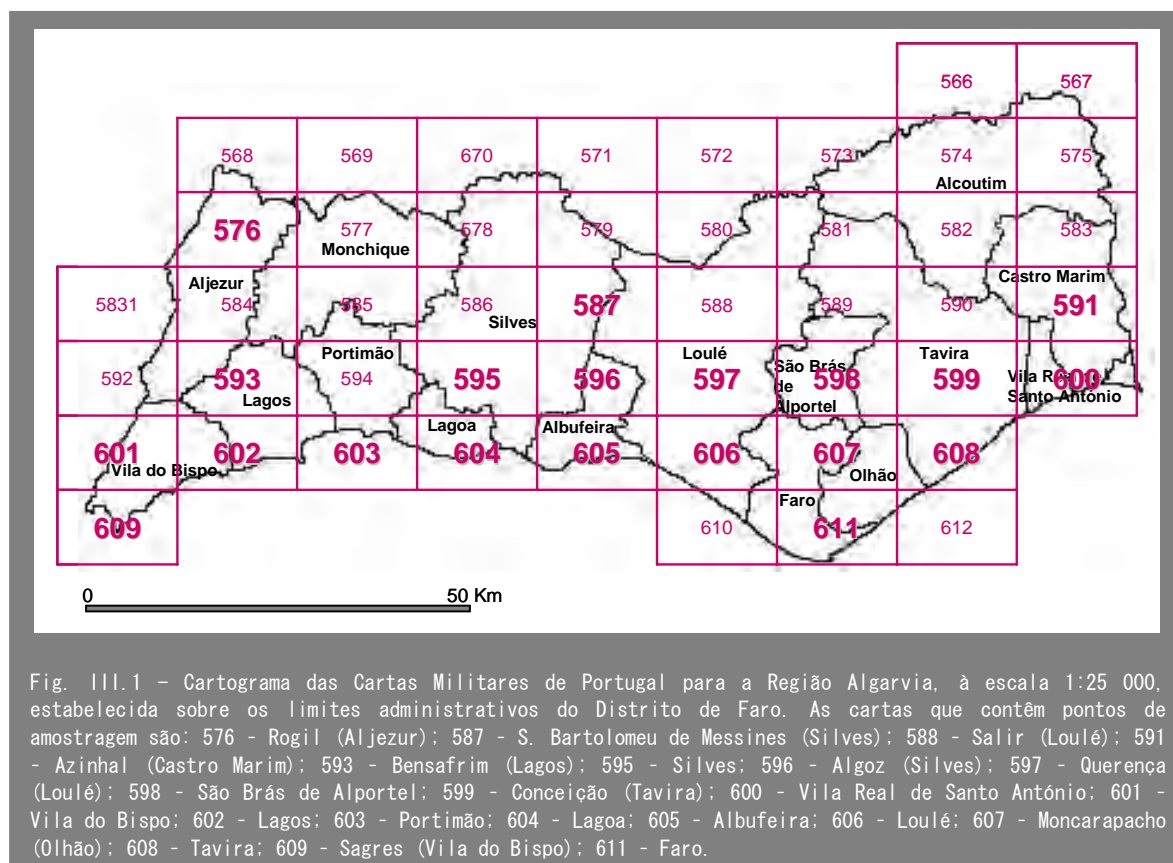


Fig. III.1 – Cartograma das Cartas Militares de Portugal para a Região Algarvia, à escala 1:25 000, estabelecida sobre os limites administrativos do Distrito de Faro. As cartas que contêm pontos de amostragem são: 576 - Rogil (Aljezur); 587 - S. Bartolomeu de Messines (Silves); 588 - Salir (Loulé); 591 - Azinhal (Castro Marim); 593 - Bensafirim (Lagos); 595 - Silves; 596 - Algoz (Silves); 597 - Querença (Loulé); 598 - São Brás de Alportel; 599 - Conceição (Tavira); 600 - Vila Real de Santo António; 601 - Vila do Bispo; 602 - Lagos; 603 - Portimão; 604 - Lagoa; 605 - Albufeira; 606 - Loulé; 607 - Moncarapacho (Olhão); 608 - Tavira; 609 - Sagres (Vila do Bispo); 611 - Faro.

O nome das unidades geológicas utilizado na construção do quadro do anexo A-I provém do estabelecido nos trabalhos mais recentes como resultado de intensa revisão estratigráfica, litológica e paleontológica de diversos autores que estudaram a geologia do Algarve, e já referidos no enquadramento geológico (secção II.3). No entanto, também é sempre apresentada a correspondente designação atribuída à unidade cartografada a que pertence, referenciada na Carta Geológica da Região do Algarve, na escala 1:100 000.

Em relação à escala temporal, na construção da tabela e ao longo de todo o trabalho, procurou fazer-se uma actualização de acordo com as unidades estabelecidas na *International Geological Time Scale 2004*, evitando-se certos termos que, embora usualmente referidos pela comunidade científica portuguesa, já não são internacionalmente aceites.

A tentativa de uniformização da escala de tempo geológico resultou do projecto *Geological Time Scale 2004* levado a cabo pela *International Commission on Stratigraphy* (ICS) pertencente à *International Union of Geological Sciences* (IUGS) (veja-se em <http://www.stratigraphy.org/>). Do projecto resultou a publicação em livro (Gradstein *et al.*, 2004) que resume a história e o estatuto das definições dos limites estratigráficos de todos os estádios geológicos, a compilação da estratigrafia integrada (biológica, química, nível do mar, magnética, etc.) para cada período, e reúne, numa escala numérica de idades, informação proveniente de datações radiométricas e afinações astronómicas. No referido site da organização foi ainda criada uma área (GeoWhen Database) com o intuito de promover a conciliação das unidades temporais propostas pela ICS com os nomes usados regionalmente, onde são indicadas algumas alternativas regionais à escala ICS, mas que são igualmente aceites.

Tendo em atenção os objectivos deste estudo (referidos na secção 1.1), não se pretendeu efectuar uma amostragem exaustiva de todos os níveis argilosos das diferentes formações geológicas da Bacia Algarvia, mas antes, identificar as formações que apresentam maior potencial como recursos em argila e a sua posterior caracterização.

O planeamento da amostragem baseou-se num estudo bibliográfico detalhado sobre referências aos principais depósitos argilosos do Algarve, nomeadamente aqueles que apresentam características que possibilitam a sua exploração actual para a indústria cerâmica. Seguiu-se a marcação de possíveis locais de amostragem no Mapa Geológico da Região do Algarve, com vista a facilitar o planeamento, uma vez que a área de amostragem era muito extensa, sendo geralmente necessário percorrer muitos quilómetros entre duas estações.

Recorreu-se ao e-Geo (Sistema Nacional de Informação Geocientífica, <http://www.igm.pt/e-geo>) do INETI (Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação) para consulta da base de dados online CERAM (Sistema de Informação de Matérias Primas Minerais com Utilização na Indústria Cerâmica) que inclui uma lista de barreiros da região.

Outra fonte de informação foi o trabalho publicado na revista Estudos, Notas e Trabalhos, também do INETI, por Manuppella *et al.* (1985). Na primeira parte deste trabalho, sobre a litoestratigrafia e a amostragem, é apresentada uma série de logs com descrição litológica, idade e coordenadas geográficas, sistematizando os locais de exploração de depósitos argilosos de diferentes idades. Refira-se que este foi o primeiro trabalho onde se estudou os barreiros em exploração, dando assim uma contribuição significativa para o estudo das características das argilas do Algarve.

Para além dos barreiros, procurou-se informação em trabalhos diversos sobre a ocorrência de afloramentos com níveis argilosos, o que nalguns casos se revelou inútil devido à intensa modificação do traçado das estradas nos últimos anos. Porém, esse mesmo motivo originou a exposição de afloramentos frescos que, por vezes, se teve a sorte de encontrar. Na maioria dos casos e em zonas que se sabia serem mais propícias,

procurou-se locais de amostragem de argilas de diversas idades por estradas e caminhos de terra batida.

Como elemento de estudo na preparação do plano de amostragem, foram também utilizados certos trabalhos, referindo-se, a título de exemplo, algumas teses de doutoramento da Fac. de Ciências da Univ. de Lisboa, cujo estudo incidiu sobre argilas de determinada idade (Tese de Silvério Prates sobre argilas cretácicas), ou sobre os recursos hídricos do Algarve incluindo o estudo de alguns afloramentos argilosos (por exemplo, as teses de Manuel Oliveira e Costa Almeida).

Os possíveis locais para amostragem eram localizações precisas correspondentes a barreiros actuais com coordenadas geográficas existentes na base de dados CERAM, ou então barreiros indicados em Manuppella *et al.* (1985) que, mais de 20 anos depois, não se sabia em que condições se encontravam. A maioria destes locais tinha, de facto, sido abandonada, mas ainda permaneciam grandes depressões no terreno, mais ou menos cobertas por vegetação, e geralmente com grande área exposta passível de ser amostrada e estudada. Outros locais, porém, já tinham sido completamente tapados.

Embora com a limitação geográfica própria da ocorrência de zonas mais férteis em argilas — que é concentrada em determinados locais, como é o caso da faixa entre Tavira e S. Brás de Alportel para a ocorrência de pelitos, e da zona de Algoz (a norte de Albufeira) para a ocorrência de formações detríticas do Cretácico onde, como é óbvio, se localizam mais pontos de amostragem — procurou-se realizar uma amostragem generalizada de leste a oeste do Algarve, tanto no litoral como no interior. Quando as condições o permitiam procurou-se caracterizar as argilas da mesma unidade nas diversas manchas aflorantes, abrangendo uma área o mais dispersa possível.

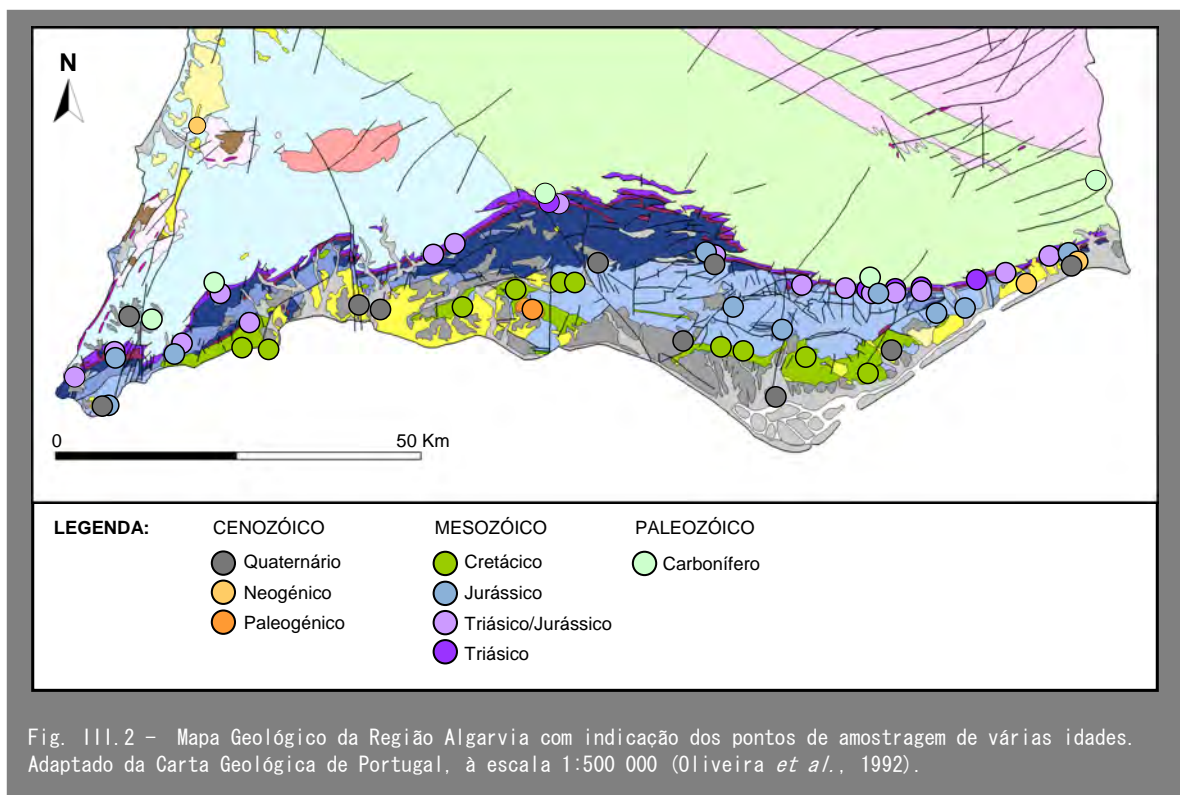
Como esta área tem mais de 4000 Km² e o objectivo é o estudo de níveis argilosos do Algarve, optou-se por uma amostragem quase exclusivamente de argilas, ou de outros sedimentos com uma componente argilosa forte.

No decorrer do trabalho de campo foi sempre tida em consideração a cartografia geológica existente, nomeadamente a já referida Carta Geológica da Região do Algarve, na escala 1:100 000 (folhas Oriental e Ocidental) que constituiu o elemento base do estudo, mas também as cartas geológicas mais detalhadas (escala 1:50 000) nas regiões por elas cobertas, nomeadamente as folhas 51-B (Vila do Bispo), 52-A (Portimão), 52-B (Albufeira), 53-A (Faro) e 53-B (Tavira). Para além das cartas geológicas foram também utilizadas as folhas, correspondentes à Região Algarvia, da Carta Militar de Portugal, à escala 1:25 000, onde, com a precisão possível, foram marcados os vários locais de amostragem.

III.1.2 LOCALIZAÇÃO DA AMOSTRAGEM

Foram colhidas 116 amostras essencialmente correspondentes a argilas, argilas calcárias, argilitos, mas também siltitos e arenitos finos com forte componente argilosa, e raros dolomitos, calcários ou arenitos mais grosseiros, neste caso para melhor caracterização dos níveis. Na Fig. III.2 estão indicados todos os locais de amostragem de depósitos argilosos de diferentes idades que, como se pode observar, se encontram distribuídos de uma ponta à outra do Algarve, tanto no litoral como no interior. Embora a amostragem tenha sido intensificada nos depósitos da bacia, não se cingiu a esta, tendo-se procurado igualmente caracterizar as argilas residuais resultantes da meteorização dos xistos e grauvaques do grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo, que constitui o substrato da bacia, bem como os depósitos pliocénicos de Aljezur, pelo carácter fortemente argiloso de alguns níveis e pela localização de um importante barreira desses sedimentos.

Em seguida apresenta-se os mapas geológicos com a localização dos pontos de amostragem organizados por idades, e acompanhados de uma descrição sumária das características litológicas das formações amostradas, que foram observadas no campo. Tanto os pontos de amostragem como as respectivas referências das amostras colhidas estão assinalados de acordo com a idade e/ou unidade litostratigráfica a que pertencem, para cuja correspondência deve recorrer-se às cores definidas na quadro apresentado em anexo (A-I) onde é referida a localização das amostras.

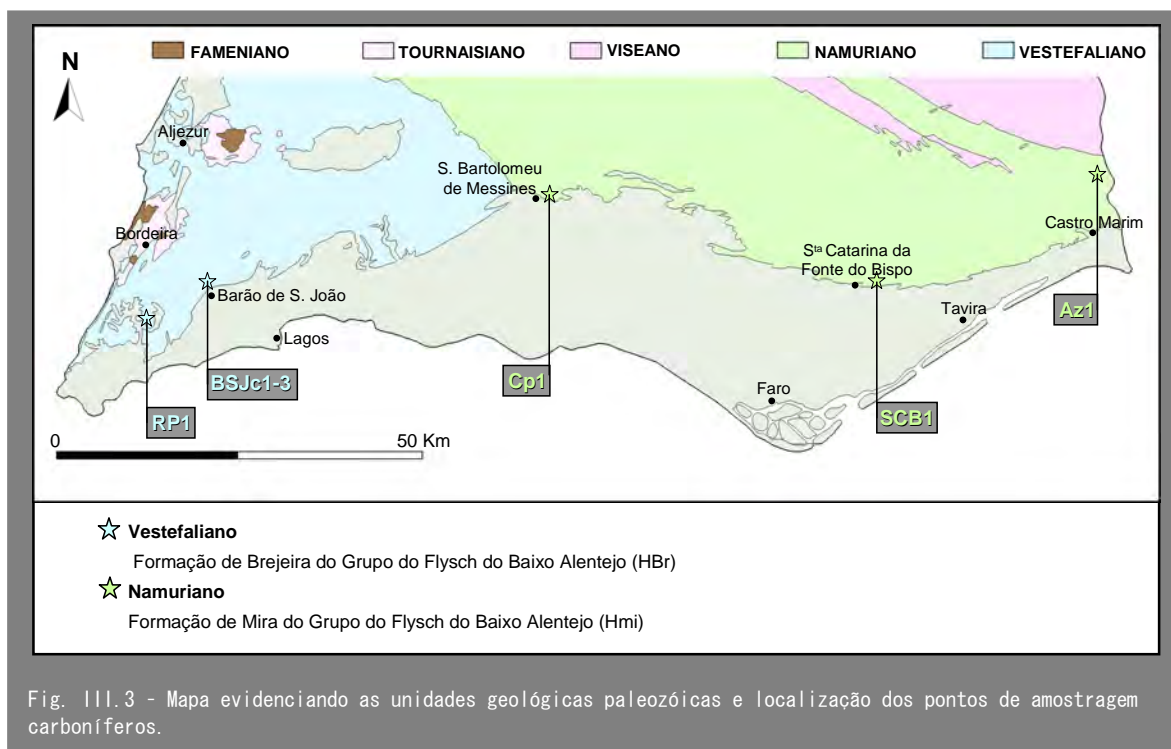


III.1.2.1 CARBONÍFERO

Do soco paleozóico, essencialmente carbonífero, colheram-se 7 amostras em 5 locais distintos: 2 no Algarve Oriental, 1 no Algarve Central e 2 no Algarve Ocidental. Em geral, estão localizadas relativamente próximo do contacto com os sedimentos triásicos que marcam o início da deposição na bacia. As amostras do Algarve Oriental e Central correspondem à Formação de Mira e as do Algarve Ocidental provêm da Formação de Brejeira, ambas do Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo (Fig. III.3).

As amostras BSJc1-3, RP1 e Cp1 foram colhidas em barreiros, inactivos no primeiro e segundo casos e de lavra activa no último, e as restantes em afloramentos de corte de estrada, cujas imagens se apresenta na Fig. III.4. Em Barão de São João foram recolhidas 3 amostras no intuito de averiguar a existência de variações significativas no seio de um barreiro. A amostra BSJc1 provém do local mais argiloso, constituído por argila cinzenta escura com alguns fragmentos de xisto, enquanto a amostra BSJc2 provém de uma zona mais xistenta mas que por se localizar numa zona de falha se encontra bastante argilizada e com cores diversas. Por último a amostra BSJc3 encontra-se menos alterada, conservando ainda bastante as características compacta e xistenta.

No outro barreiro, onde se colheu a amostra CP1, a série tem uma cor mais acastanhada e apresenta-se bastante alterada, sobretudo nos níveis de xisto. Na realidade, o que se observa em muitos locais são pequenas bancadas de grauvaque alterado separando níveis de argila amarela-acastanhada, em que a xistosidade já é pouco evidente.



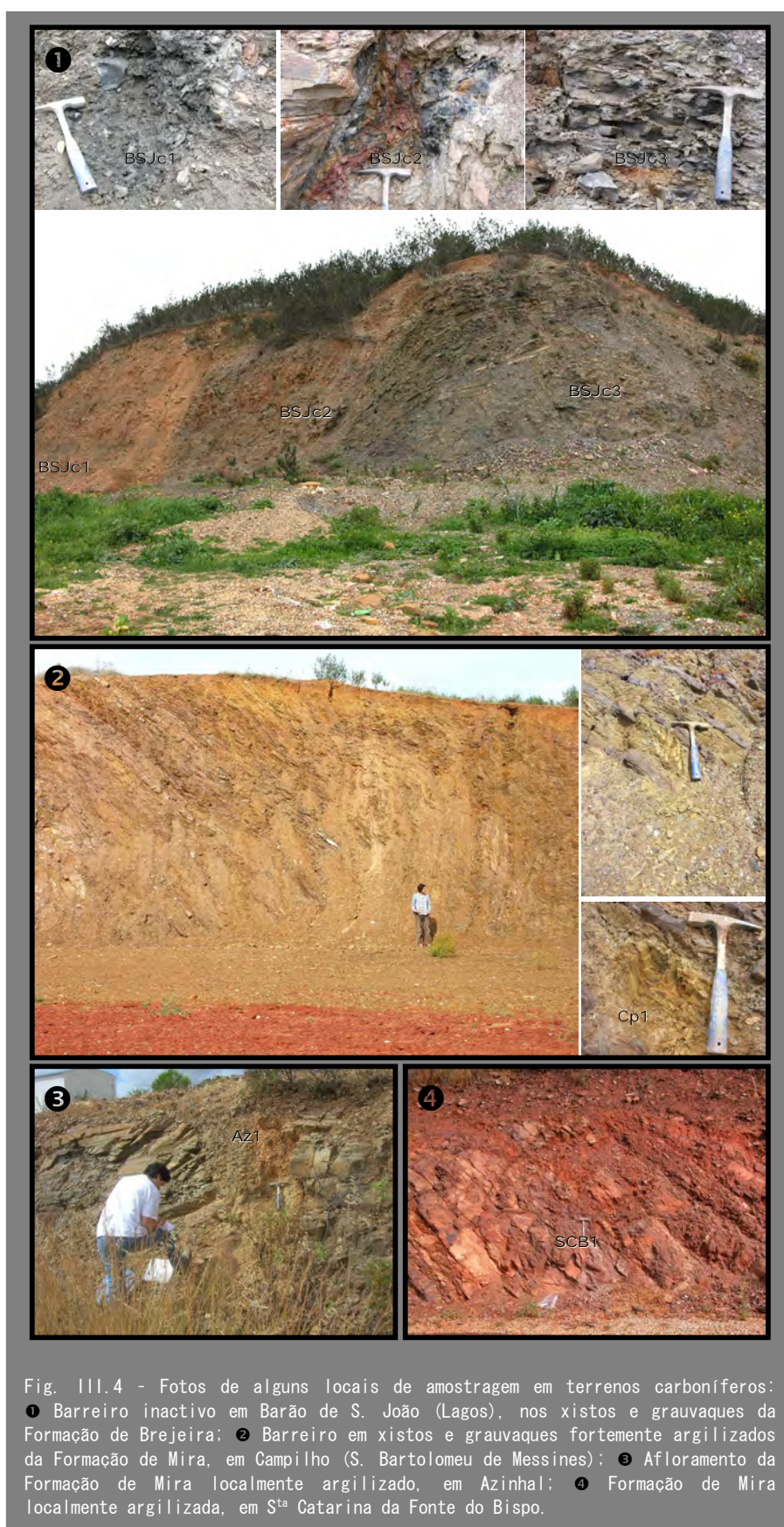


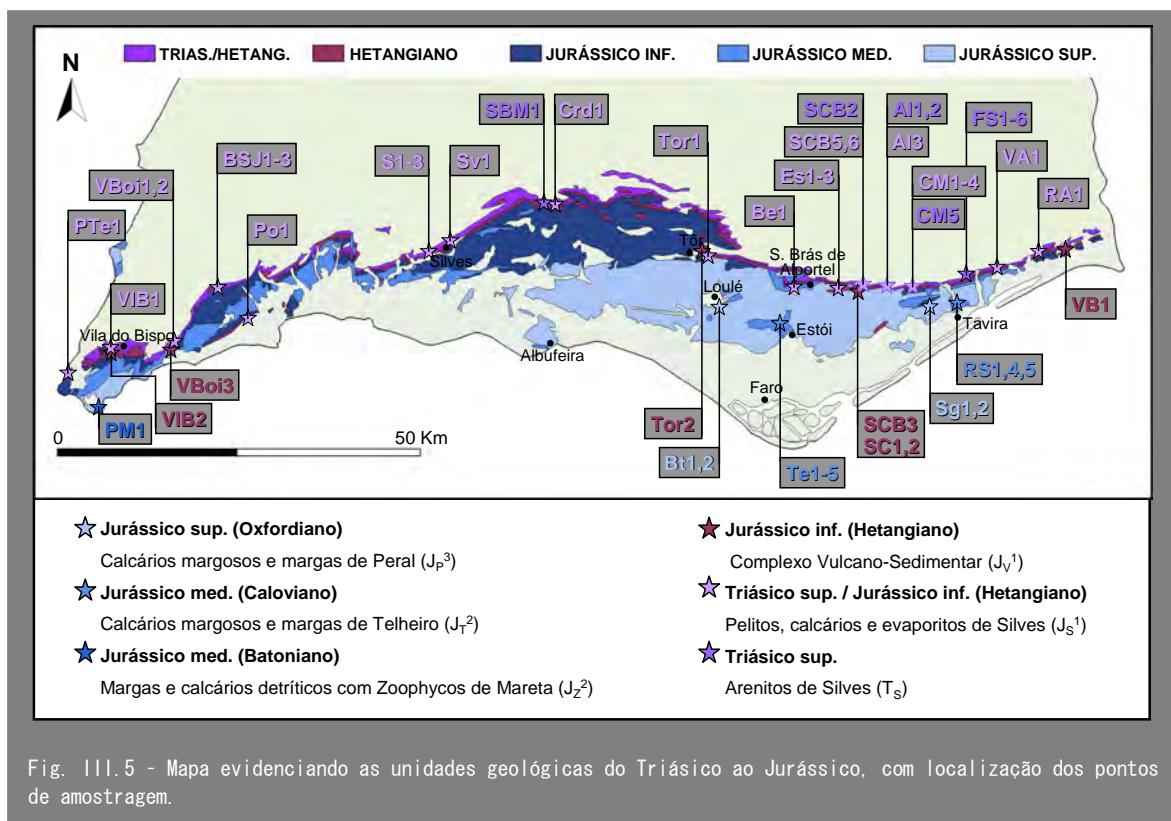
Fig. III.4 - Fotos de alguns locais de amostragem em terrenos carboníferos: ① Barreiro inactivo em Barão de S. João (Lagos), nos xistos e grauvaques da Formação de Brejeira; ② Barreiro em xistos e grauvaques fortemente argilizados da Formação de Mira, em Campilho (S. Bartolomeu de Messines); ③ Afloramento da Formação de Mira localmente argilizado, em Azinhal; ④ Formação de Mira localmente argilizada, em Sª Catarina da Fonte do Bispo.

Nos afloramentos amostrados a argilização é relativamente pouco intensa, tendo-se colhido amostras em pequenos níveis mais argilosos. A cor dos terrenos paleozóicos mostrou-se algo variável, desde o cinzento-escuro, indicando deposição em ambiente pouco oxigenado, passando pelo castanho amarelado até ao mais esbranquiçado ou ligeiramente rosado, como em Azinhal (Az1). É também frequente estes terrenos apresentarem-se avermelhados, como no local de recolha da amostra SCB1, sobretudo junto ao contacto com os sedimentos triásicos vermelhos. Aliás, essa cor é superficial e resulta da contaminação e da consequente incorporação de partículas finas avermelhadas do triásico, que foram transportadas pelas águas das chuvas e seguidamente depositadas nas vertentes, cobrindo de vermelho os terrenos paleozóicos vizinhos.

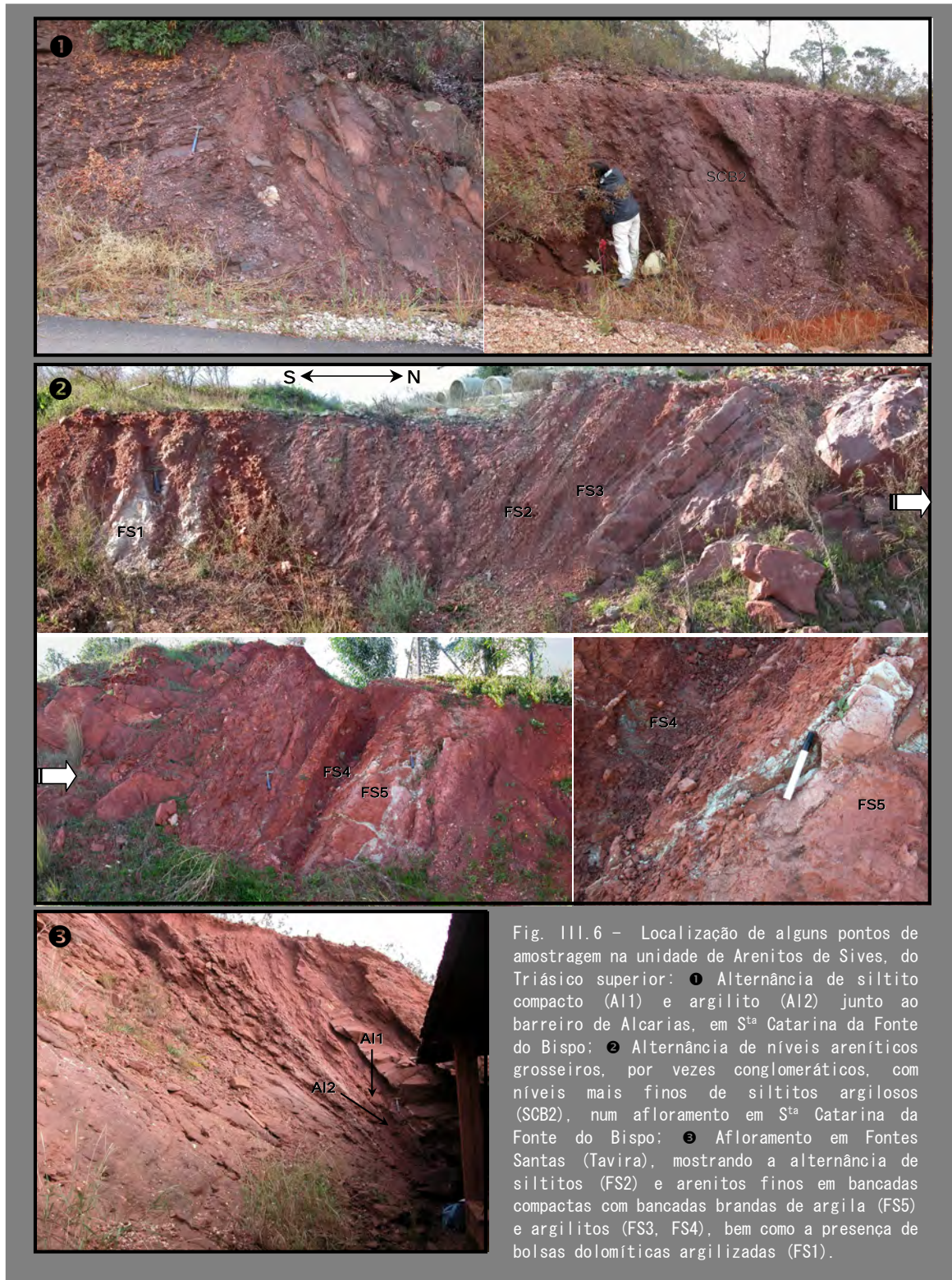
III.1.2.2 TRIÁSICO – JURÁSSICO

Como se observa na Fig. III.5, a grande maioria das amostras colhidas no Algarve tem idade compreendida entre o Triásico superior e o final do Jurássico, pelo facto de estes terrenos, além de ocuparem a maior parte da bacia, incluírem a unidade pelítica que constitui um dos maiores reservatórios de argilas do Algarve.

Foram colhidas 55 amostras de idades e proveniências diversas, distribuídas por 23 locais de amostragem.



Os sedimentos mais antigos correspondem essencialmente a uma série detrítica (Arenitos de Silves) de cor tipicamente vermelha e granularidade muito diversa, variando de conglomerados a argilas dispostos em níveis alternantes.



O principal local de amostragem desta unidade foi em Fonte Salgada (a nordeste de Tavira) num corte de estrada, onde se colheu amostras de níveis com diferentes características, englobando siltitos mais ou menos compactos, argilitos, argilas dolomíticas e dolomito alterado, como se mostra na Fig. III.6.

Como, em geral, nesta unidade, as argilas e argilitos estão reduzidos a alguns níveis decimétricos, optou-se por uma amostragem não exaustiva, mas limitada a 5 pontos de amostragem, com especial incidência no Algarve Oriental onde os afloramentos são melhores, e com recolha de 11 amostras.

No Mapa Geológico da Região do Algarve, à escala 1:100 000, vem cartografado um nível de argilas, com a designação de Argilas de S. Bartolomeu de Messines, na base da unidade, para o qual tem sido apontada uma idade correspondente ao Triásico inferior a médio. Este nível ocorre no Algarve Central, sobretudo na região de S. Bartolomeu de Messines e foi aí que se colheu a amostra SBM1.

A característica mais evidente deste nível e única na região estudada, é a ocorrência de cristais de gesso visíveis, com dimensões frequentes até cerca de 2 cm (Fig. III.7).



Fig. III.7 – Cristais de gesso no nível de Argilas de S. Bartolomeu de Messines.

A unidade dos Pelitos, calcários e evaporitos de Silves da transição Triásico-Hetangiano que se sobrepõe aos Arenitos de Silves, constitui o recurso de argila com maior distribuição pelo Algarve, embora não seja uma unidade espessa mas, em geral, uma faixa relativamente estreita de alguns metros de largura. É nesta formação que se encontra muitos dos barreiros da região, especialmente abundantes no Algarve Oriental, na região de Santa Catarina da Fonte do Bispo. Em geral, formam pequenas explorações junto a fábricas de cerâmica mais ou menos rudimentares e os materiais explorados (argilas comuns) são utilizados na indústria de construção pesada, nomeadamente no fabrico de telha e de tijolo. Geralmente, os barreiros desenvolvem-se mais em comprimento do que em profundidade devido a ser uma unidade relativamente pouco espessa (veja-se Fig. III.8).

No intuito de averiguar a ocorrência de variações nas características mineralógicas e geoquímicas da unidade, procedeu-se à sua amostragem em vários pontos de leste a oeste do Algarve e muitas vezes colheu-se no mesmo ponto amostras consideradas como da base e do topo da unidade. No total foram recolhidas 24 amostras distribuídas por 15 locais de amostragem (Fig. III.5).

Em termos de observações de campo (Fig. III.8 e Fig. III.9) trata-se de uma unidade mais ou menos homogénea, com alguma variação na cor, desde um vermelho mais vivo a acastanhado ou violáceo, sendo frequente o esverdeado geralmente sob a forma de laivos (veja-se fotos dos locais de amostragem de BSJ1-3 ou de PTe1), ou formando um pontilhado de pequenas manchas no seio do argilito vermelho (foto da amostra VBoi2), ou ainda sob a forma de níveis contínuos, como no local de recolha da amostra Crd1.

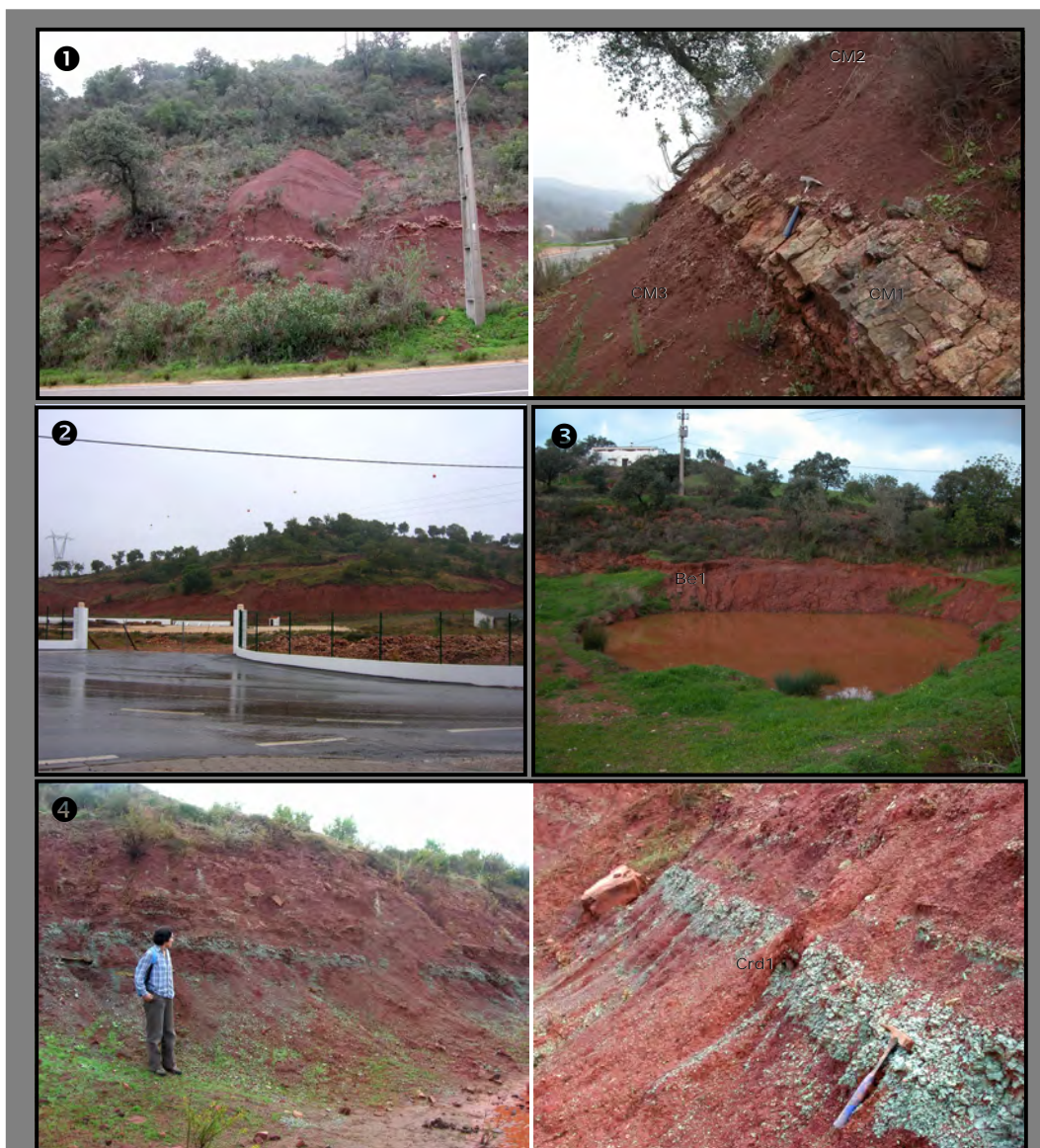


Fig. III.8 – Alguns locais de amostragem na unidade de Pelitos, calcários e evaporitos de Silves, da transição Triásico-Hetangiano, no Algarve Oriental e Central: ❶ afloramento na EN 270 entre Tavira e S. Brás de Alportel, com espessa unidade de argilitos vermelhos (CM2, CM3) e bancada centimétrica compacta de dolomito (CM1), frequentemente intercalada na unidade; ❷ aspecto geral do relevo formado pela unidade de pelitos em S. Bartolomeu de Messines; ❸ barreiro do Bengado em lava activa, com argila siltosa (Be1), em Bengado (S. Brás de Alportel); ❹ afloramento na região de S. Bartolomeu de Messines. Trata-se de argilitos vermelhos com pontilhado de argilitos verdes, com intercalação de níveis de argilitos verdes.

A cor vermelha dos sedimentos indica a existência de oxigénio livre capaz de oxidar os minerais com ferro, pelo que o seu ambiente de formação seria oxidante. A presença de argilas verdes intercaladas nas vermelhas sugere a presença de vestígios de matéria orgânica (algas?) capazes de esgotar o oxigénio dos sedimentos em redor, que não chegou para oxidar os minerais de ferro. De acordo com Velde (2004) as argilas verdes são o produto da existência de uma mistura de ferro em dois estados de valência, em que parte do Fe^{3+} dos óxidos de ferro é reduzido para Fe^{2+} que, por sua vez, passa a englobar a estrutura dos silicatos.



Fig. III.9 – Alguns locais de amostragem na unidade de Pelitos, calcários e evaporitos de Silves, da transição Triásico-Hetangiano, no Algarve Central e Ocidental: ① Argila vermelha com manchas esverdeadas, nas fundações de uma casa, em Barão de S. João (Lagos); ② Aspecto geral da unidade no extremo W do Algarve (Praia de Telheiros), caracterizada por argilitos vermelhos e manchas de argilitos verdes (PTe1); ③ Pormenor da unidade em Tôr (Algarve Central, interior); ④ Pormenor do aspecto da unidade em Vale de Boi, Budens (Algarve Ocidental), com cor acastanhada e pontilhado de argilito verde.

Do ponto de vista litológico predomina a argila endurecida com estrutura laminada, vulgarmente designada por argilito, dando por vezes, um aspecto muito fragmentado à unidade. Estas características tornam difícil a sua dissolução em água, dificultando o trabalho laboratorial de separação granulométrica. Contudo, por vezes ocorrem níveis em que a argila não está tão compactada, tornando-se imediatamente plástica quando humedecida. Em geral, tanto as argilas como os argilitos são finos, embora também sejam frequentemente siltosos.

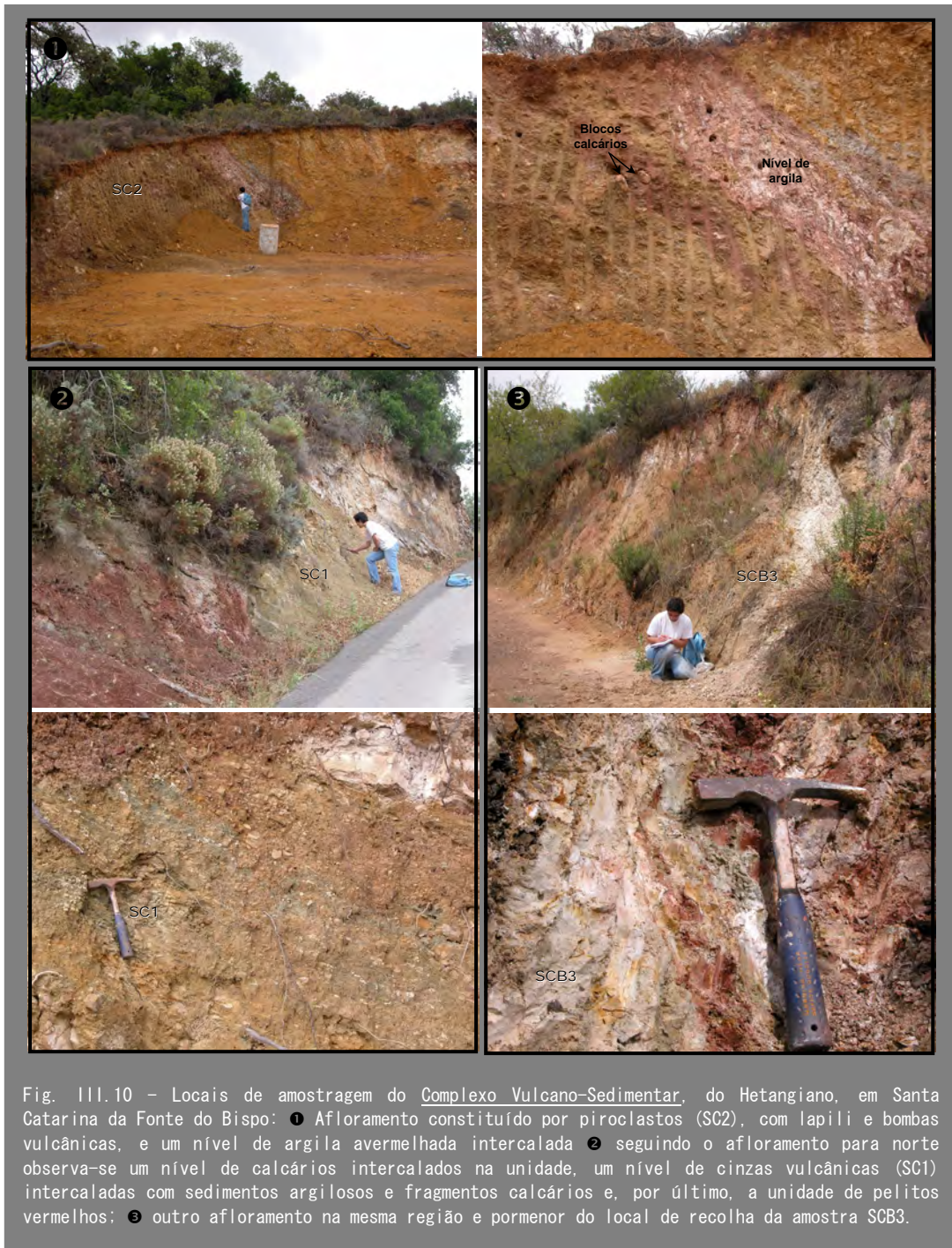
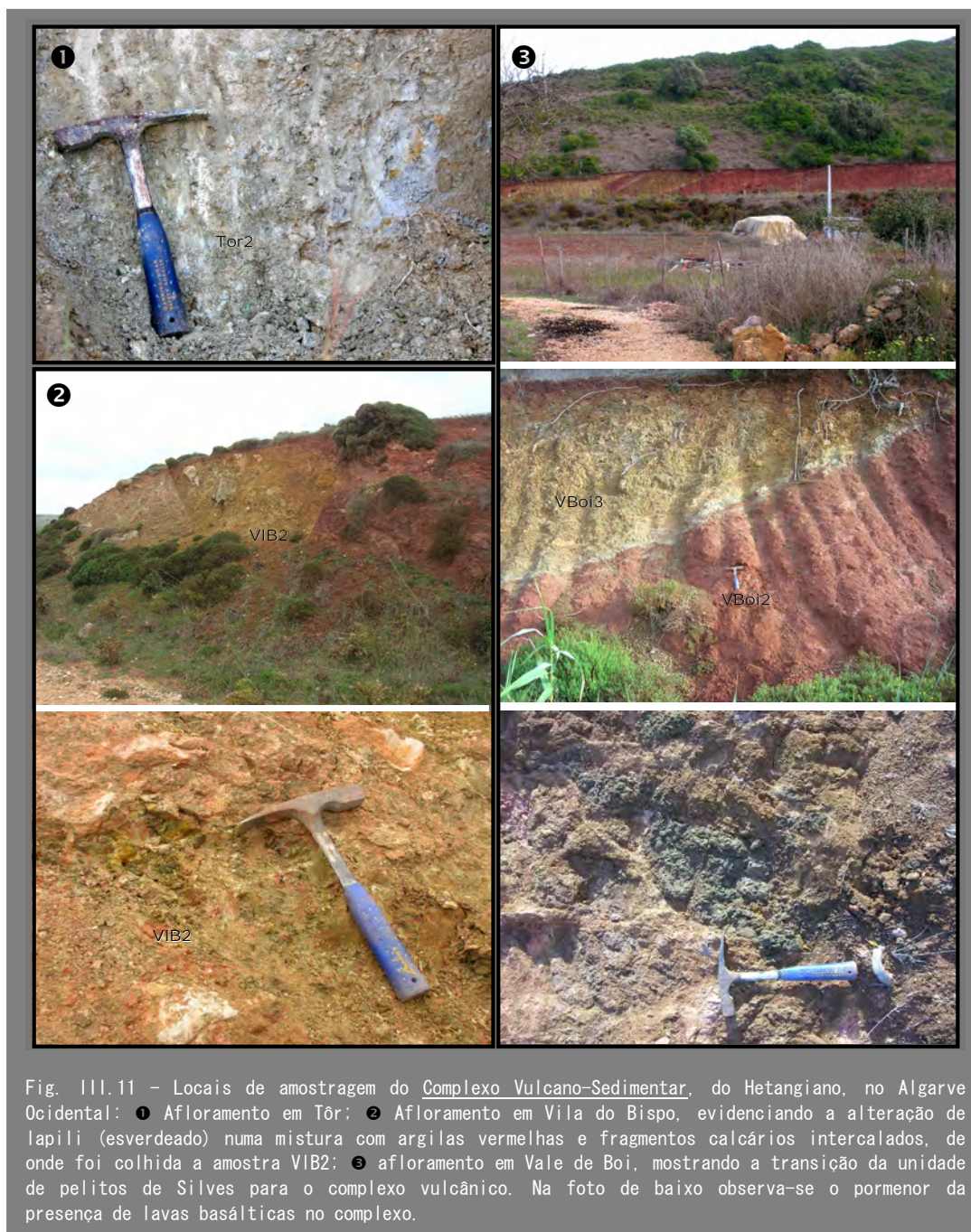


Fig. III.10 - Locais de amostragem do Complexo Vulcano-Sedimentar, do Hetangiano, em Santa Catarina da Fonte do Bispo: ❶ Afloramento constituído por piroclastos (SC2), com lapili e bombas vulcânicas, e um nível de argila avermelhada intercalada ❷ seguindo o afloramento para norte observa-se um nível de calcários intercalados na unidade, um nível de cinzas vulcânicas (SC1) intercaladas com sedimentos argilosos e fragmentos calcários e, por último, a unidade de pelitos vermelhos; ❸ outro afloramento na mesma região e pormenor do local de recolha da amostra SCB3.

O vulcanismo Hetangiano ocorre no período final da sedimentação dos pelitos de Silves constituindo por isso um complexo vulcano-sedimentar. Deste complexo foram recolhidas 7 amostras de 6 locais, 2 no Algarve Ocidental (VBoi3, VIB2), 1 no Algarve Central (Tor1) e 3 no Algarve Oriental (SC1, SC2, SCB1).



Em Santa Catarina da Fonte do Bispo observa-se o contacto dos pelitos vermelhos com o início do complexo vulcano-sedimentar constituído por abundante cinza vulcânica, onde foi colhida a amostra SC1 (Fig. III.10 ❷). Seguindo a estrada do afloramento para

norte, ocorrem bancadas espessas intercaladas de calcários, seguidas de depósitos piroclásticos com intercalações de fragmentos de calcários dolomíticos, por vezes de grandes dimensões.

Trata-se de vulcanismo básico essencialmente explosivo, com cinzas e piroclastos, essencialmente lapili. No seio do depósito piroclástico observa-se um nível argiloso, indicativo de períodos de pausa na actividade explosiva, como se observa Fig. III.10 ❶. O depósito piroclástico tem cor geral amarelada, mas com inúmeras porções milimétricas verdes, resultantes da alteração acentuada dos fragmentos de lapili. Corresponde ao local de amostragem de SC2. Noutro afloramento da mesma região recolheu-se a amostra SCB3 pertencente ao nível de cinzas vulcânicas.

No Algarve Ocidental (Fig. III.11) mais uma vez se observa um contacto nítido, linear, entre os pelitos vermelhos e o complexo vulcano-sedimentar. Em Vale de Boi, perto de Budens, o complexo caracteriza-se pela presença de abundantes bolsas basálticas, representando vestígios de derrames de escoadas lávicas que constituem corpos irregulares no seio do sedimento. Nos basaltos abundam os cristais de olivina, embora já bastante alterados.

Em Vila do Bispo (amostra VIB2) observa-se mais uma vez actividade vulcânica explosiva representada por piroclastos (lapili) remobilizados e incluídos nos sedimentos. Caracteriza-se por forte alteração em que as partículas piroclásticas apresentam coloração verde que contrasta fortemente com o vermelho dominante dos argilitos associados.

A partir do Hetangiano todo o Jurássico da Bacia Algarvia é extremamente calcário, tornando-se difícil a recolha de materiais argilosos e, quando os há, têm forte componente carbonatada. Os níveis mais argilosos encontram-se nas unidades margosas do Jurássico médio e na base do Jurássico superior, nas formações de localização limitada à zona de Sagres, designadas por Margas e calcários detríticos com *Zoophycos* de Mareta, e Calcários margosos e margas de Mareta (Jurássico médio), e Calcários margosos, margas e conglomerados de Tonel (Jurássico superior). No Algarve Oriental a unidade margosa de maior distribuição é a de Calcários margosos e margas de Peral, do Jurássico superior, ocorrendo ainda as Margas de Mealhas e os Calcários margosos e margas de Telheiro, do Jurássico médio, com uma distribuição restrita a algumas estruturas em antiforma.

A Formação do Telheiro é, de acordo com a bibliografia consultada, a unidade mais argilosa e com maior potencial de exploração, sobretudo na mancha cartografada na região de Santa Bárbara de Nexe - Estói, diminuindo a componente argilosa para leste. Nessa região existe o barreiro de Telheiro que foi o local escolhido para melhor caracterização do depósito, com recolha de 5 amostras (4 de argila e 1 de calcário margoso) (Fig. III.5 e Fig. III.12). A mesma formação foi amostrada (RS1, RS4, e RS5) na margem do Rio Séqua, perto de Tavira, mas aí é essencialmente calcária, com níveis margosos de reduzida expressão.

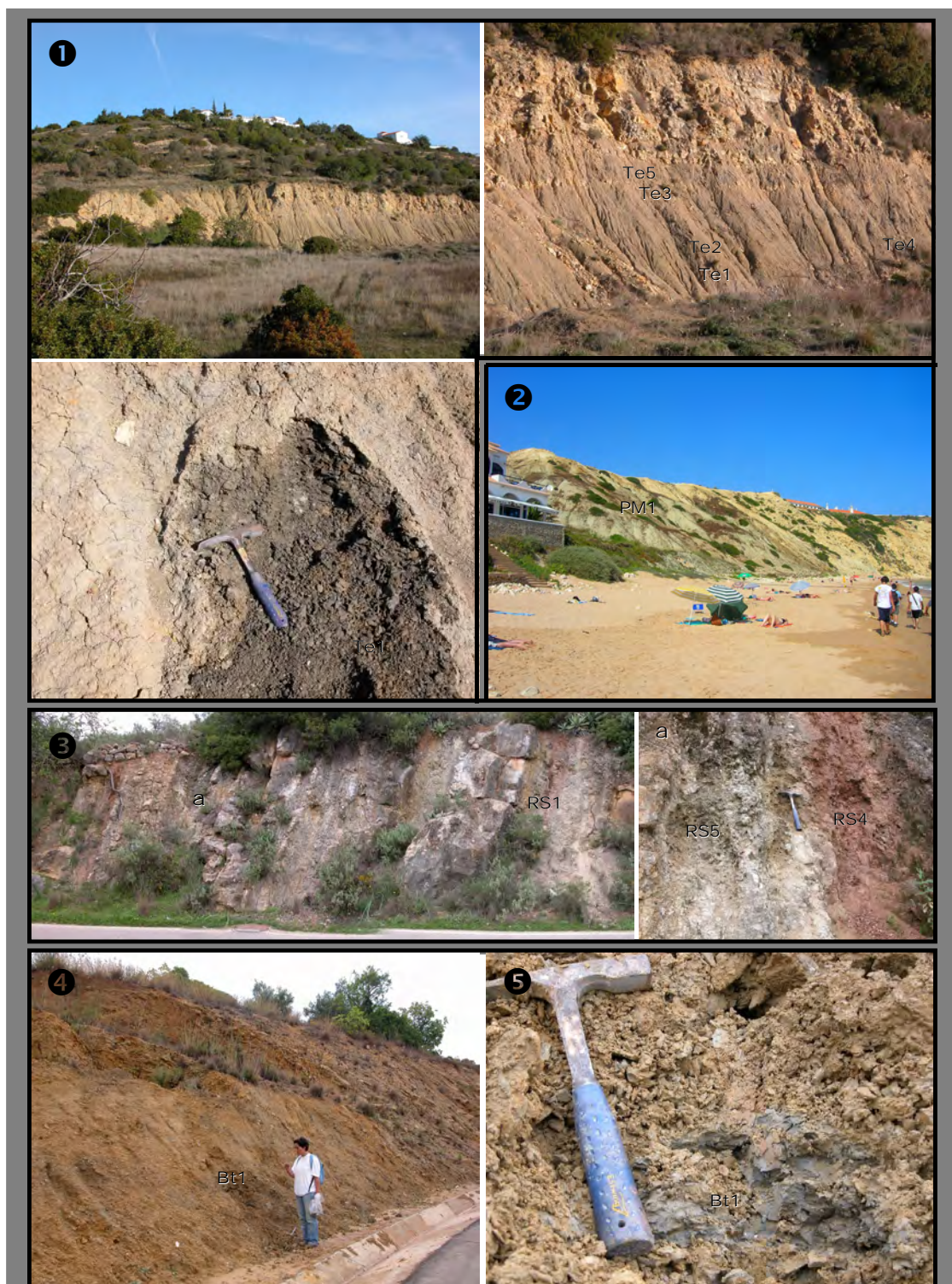


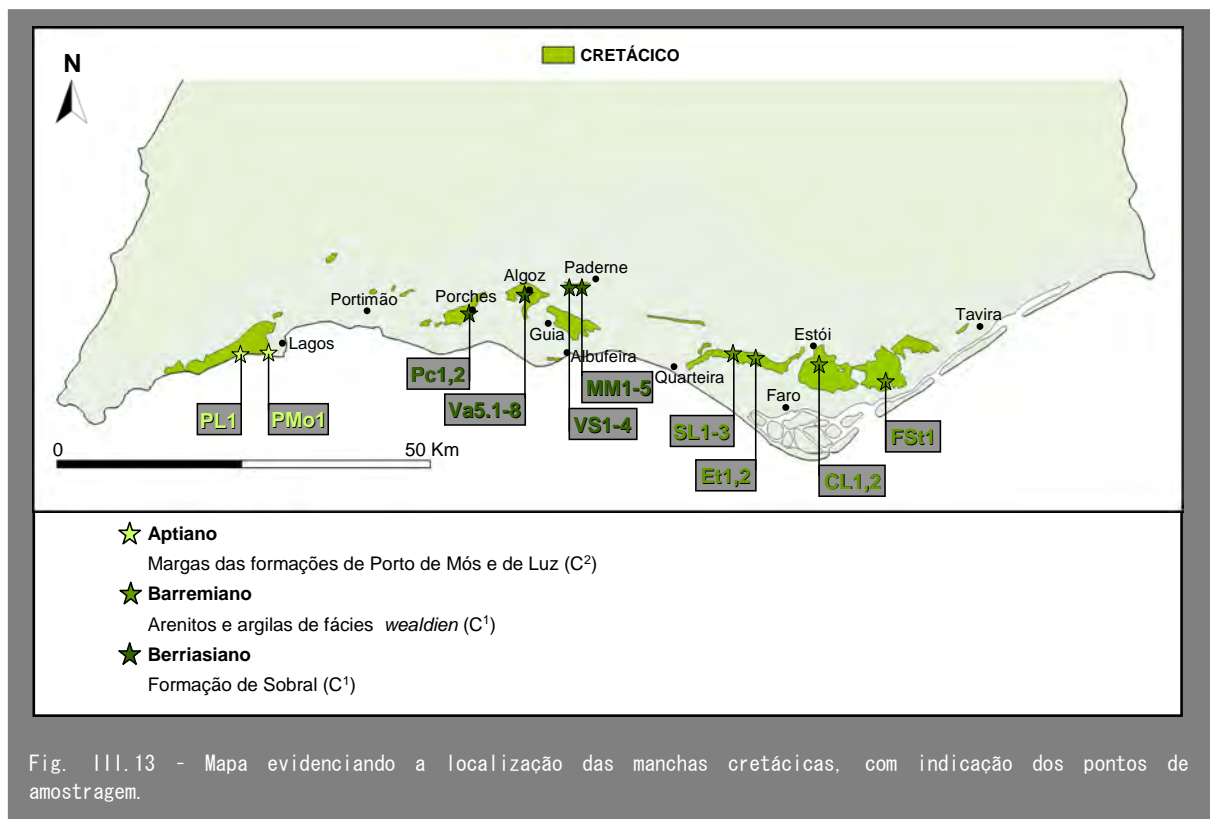
Fig. III.12 - Fotos de alguns locais de amostragem do Jurássico: ❶ Barreiro do Telheiro em S^{ta} Bárbara de Nexe - Estói, onde é explorada a unidade de Calcários e margas de Telheiro, do Caloviano. Colheram-se 2 argilas cinzentas da base (Te1 e Te4) e duas amareladas mais para o topo (Te2 e Te3) e uma amostra do nível de calcário margoso (Te5); ❷ Afloramento Mesozóico da Praia da Mareta (Algarve Ocidental) onde se amostrou as margas do Batoniano (PM1); ❸ Afloramento da unidade de Calcários e margas de Telheiro, na margem E do Rio Séqua (Tavira); ❹ Unidade de Calcários margosos e margas de Peral, do Oxfordiano.

Para além da amostragem na Formação de Telheiro, foram colhidas 3 amostras da unidade de Margas de Peral em dois locais distintos, e 1 amostra das Margas de Mareta, em Sagres.

A unidade no barreiro do Telheiro é essencialmente constituída por argila calcária cinzenta na base, passando a amarelada para o topo, onde termina por um nível de calcário margosos amarelado. As Margas de Peral na zona da Sinagoga (Tavira), amostra Sg1, e de Betunes (Loulé), amostras Bt1-2, são cinzentas amareladas, por vezes, com fragmentos calcários intercalados, e a Marga de Mareta (PM1) é acinzentada.

III.1.2.3 CRETÁCICO

A observação do quadro com a sistematização das unidades litoestratigráficas do Cretácico (Fig. II.14) mostra que no Algarve Ocidental os sedimentos são essencialmente carbonatados, constituídos por calcários e margas, enquanto no Algarve Central e Oriental, para além dos sedimentos carbonatados ocorre uma série detrítica. Essa série está representada pela Formação de Sobral, no Algarve Central, e pelos Arenitos e argilas de fácies *wealdien*, nos 3 sectores considerados do Algarve Oriental. Ambas as formações apresentam características litológicas semelhantes, embora a sua sedimentação se tenha dado de forma diacrónica, sendo a primeira de idade Berriasiano e a segunda Barremiano.



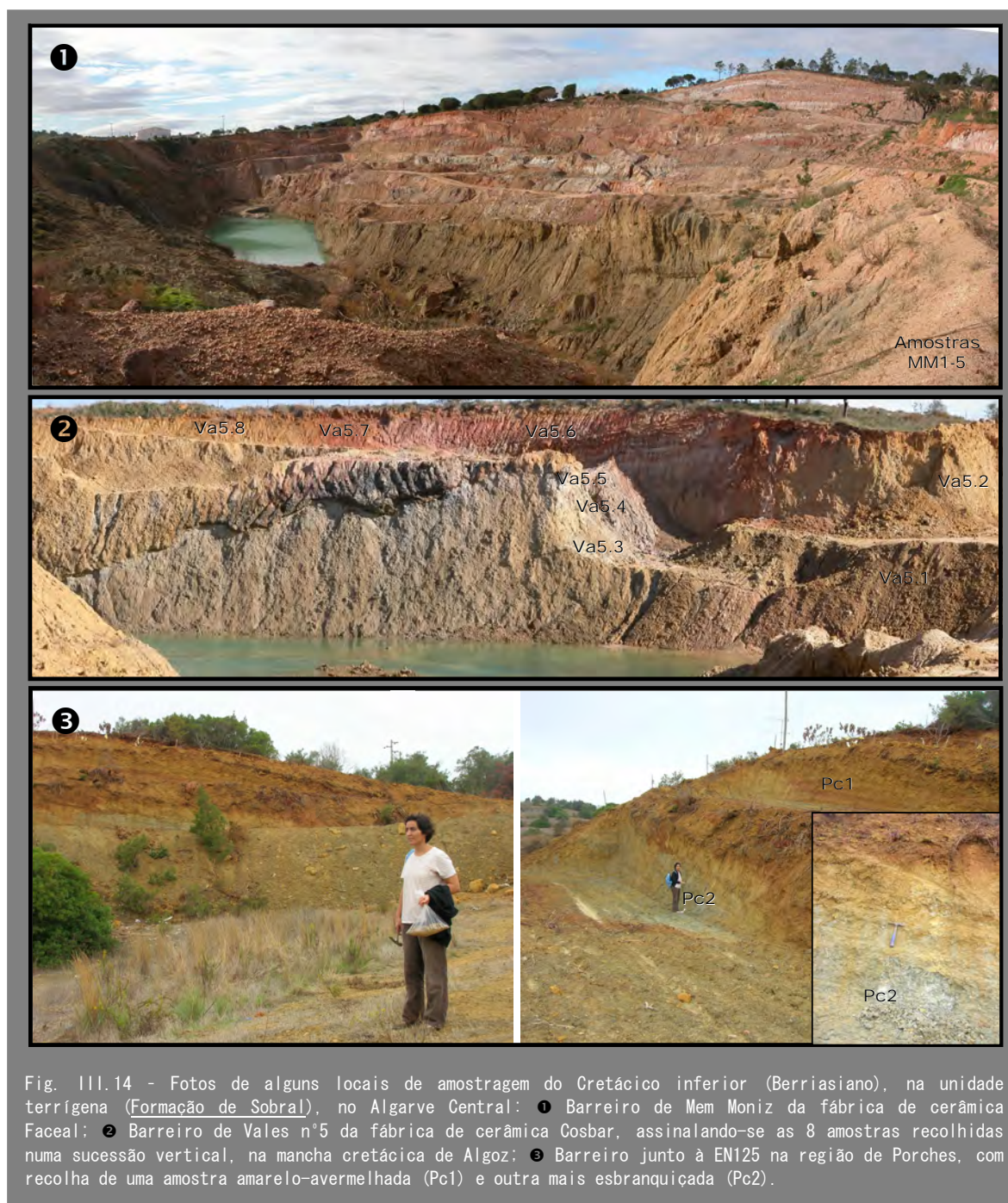


Fig. III.14 - Fotos de alguns locais de amostragem do Cretácico inferior (Berriasiano), na unidade terrígena (Formação de Sobral), no Algarve Central: ❶ Barreiro de Mem Moniz da fábrica de cerâmica Faceal; ❷ Barreiro de Vales nº5 da fábrica de cerâmica Cosbar, assinalando-se as 8 amostras recolhidas numa sucessão vertical, na mancha cretácica de Algoz; ❸ Barreiro junto à EN125 na região de Porches, com recolha de uma amostra amarelo-avermelhada (Pc1) e outra mais esbranquiçada (Pc2).

No Algarve Oriental as unidades carbonatadas que antecedem e precedem a unidade detrítica que é relativamente limitada, estão mais bem representadas, enquanto no Algarve Central (sobretudo em Algoz e Paderne) as unidades carbonatadas são muito restritas e a unidade detrítica pode adquirir cerca de 30 m de profundidade. A grande espessura da unidade detrítica e as suas características não carbonatadas, embora para o topo possam tornar-se mais margosas, fazem dos afloramentos cretácicos do Algarve Central, os locais onde a argila com melhores qualidades pode ser extraída para a

indústria cerâmica. É por isso que nestes locais se localizam barreiros de grandes dimensões em maior número e, por vezes, com exploração a vários metros de profundidade, de que o caso mais evidente é o de Mem Moniz.

A amostragem, efectuada principalmente nas unidades detríticas, distribuiu-se por 10 locais com recolha de um total de 29 amostras, das quais apenas duas pertencem às formações margosas do Aptiano, e das restantes, 19 provêm da Formação de Sobral e 8 dos Arenitos e argilas de fácies *wealdien* (Fig. III.13). Em Vales nº5 foram colhidas 8 amostras num perfil vertical para melhor caracterização da unidade.



Fig. III.15 - Fotos dos locais de recolha de amostras na mancha cretácica do sector de S. João da Venda (Algarve Oriental), pertencentes à unidade detrítica de Arenitos e argilas de fácies *wealdien*, do Barremiano; ❶ Afloramento em Esteval, constituído por arenitos de granulometria variável com um nível lenticular na base, formando pequenas bolsas de argila (Et2); ❷ Antigo barreiro em S. Lourenço, com um nível de argila avermelhada e esbranquiçada (SL1, SL3), na base.

Na Fig. III.14 estão representados alguns locais de amostragem da Formação de Sobral, na região central do Algarve. Na Fig. III.15 e Fig. III.16 está representada a outra unidade detrítica, de fácies *wealdien*, existente na região oriental do Algarve.



Ambas as unidades apresentam cor diversa, geralmente amarelo, vermelho ou esbranquiçado, sendo frequente a presença de manchas de várias cores. Podem constituir

grandes depósitos argilosos observados sobretudo no Algarve Central, como nos barreiros de Mem Moniz e Vales nº5, ou níveis de argila mais estreitos ou mesmo lenticulares, como em Esteval (local de recolha da amostra Et2), intercalados com espessas bancadas de arenitos mais ou menos grosseiros, por vezes conglomeráticos.

Na Fig. III.17 está representada a espessa série margosa da Formação de Luz, ao longo da arriba da Praia da Luz, encimada pelo vértice geodésico da Atalaia, a oeste da povoação com o mesmo nome. É constituída por uma sucessão de níveis de margas por vezes compactas e/ou finamente areníticas, com enorme variedade de cores, desde vermelhos a verdes passando por tons violáceos. Geralmente encontram-se níveis relativamente estreitos de calcário margoso de cor amarelada intercalados, por vezes com importante fracção arenítica.



Fig. III.17 – Sucessão de margas multicolores da Formação de Luz, na Praia da Luz (Lagos), de idade Aptiano (Cretácico inferior), com indicação do local de amostragem de PL1.

III.1.2.4 CENOZÓICO

Relativamente aos níveis de argila do Cenozóico, recolheram-se 25 amostras distribuídas por 14 locais de amostragem. Este grupo, além de várias amostras das duas unidades quaternárias mais ricas em argila (Fig. III.18), inclui amostras do Miocénico, pertencentes à unidade mais argilosa da Formação de Cacela, uma amostra (G1), que na Carta Geológica da Região do Algarve, vem referenciada como pertencente ao Paleogénico, embora permaneçam sérias dúvidas de que assim seja.

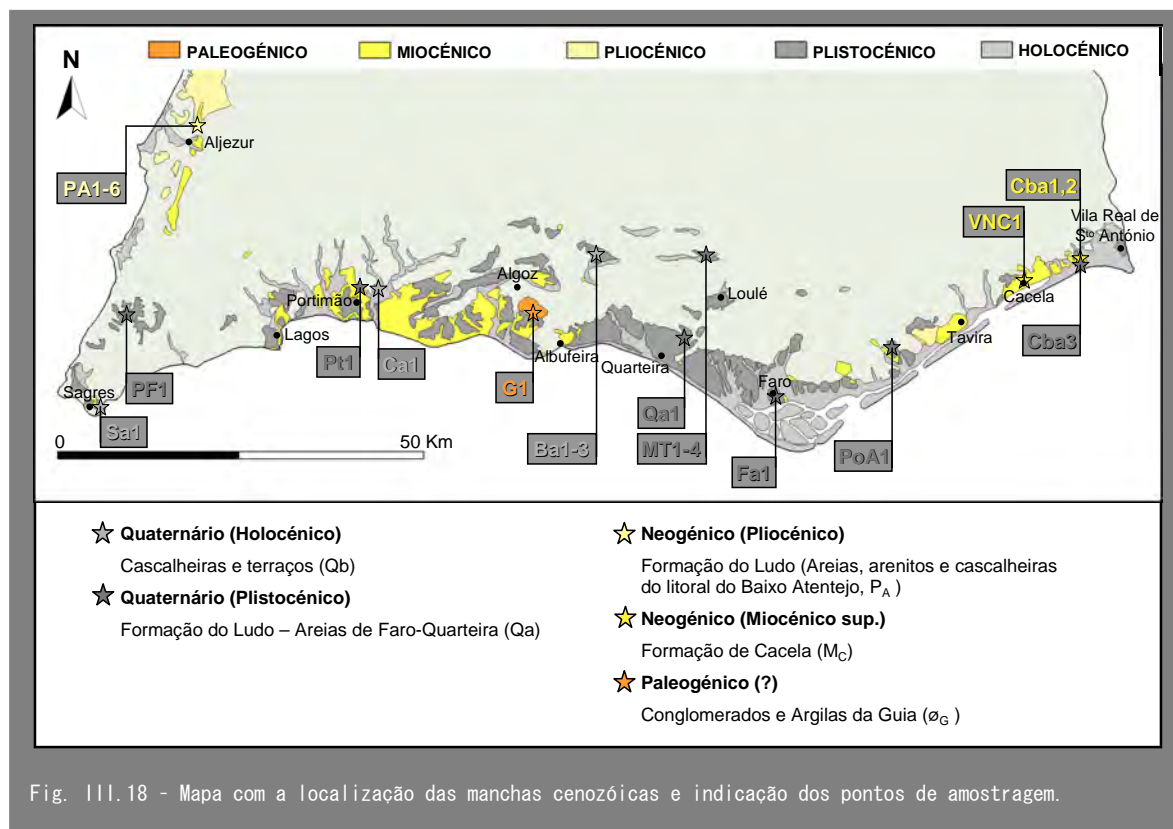


Fig. III.18 - Mapa com a localização das manchas cenozóicas e indicação dos pontos de amostragem.

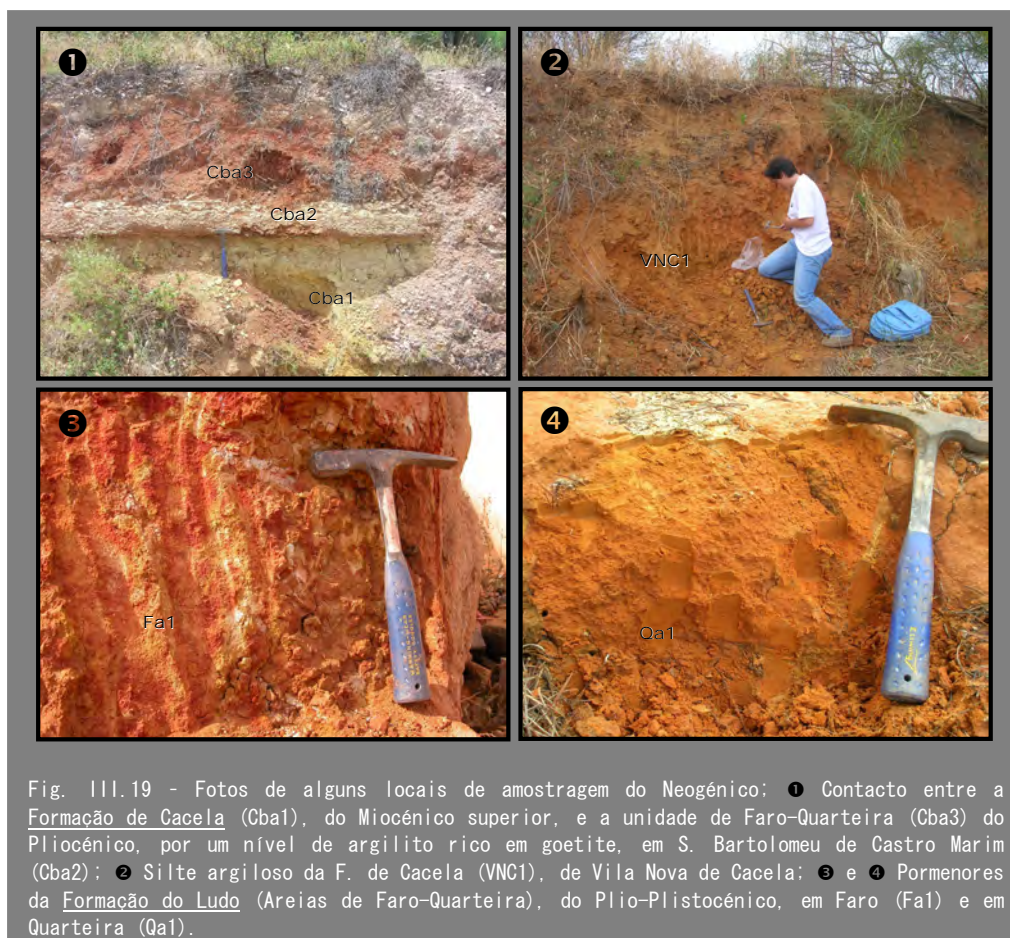
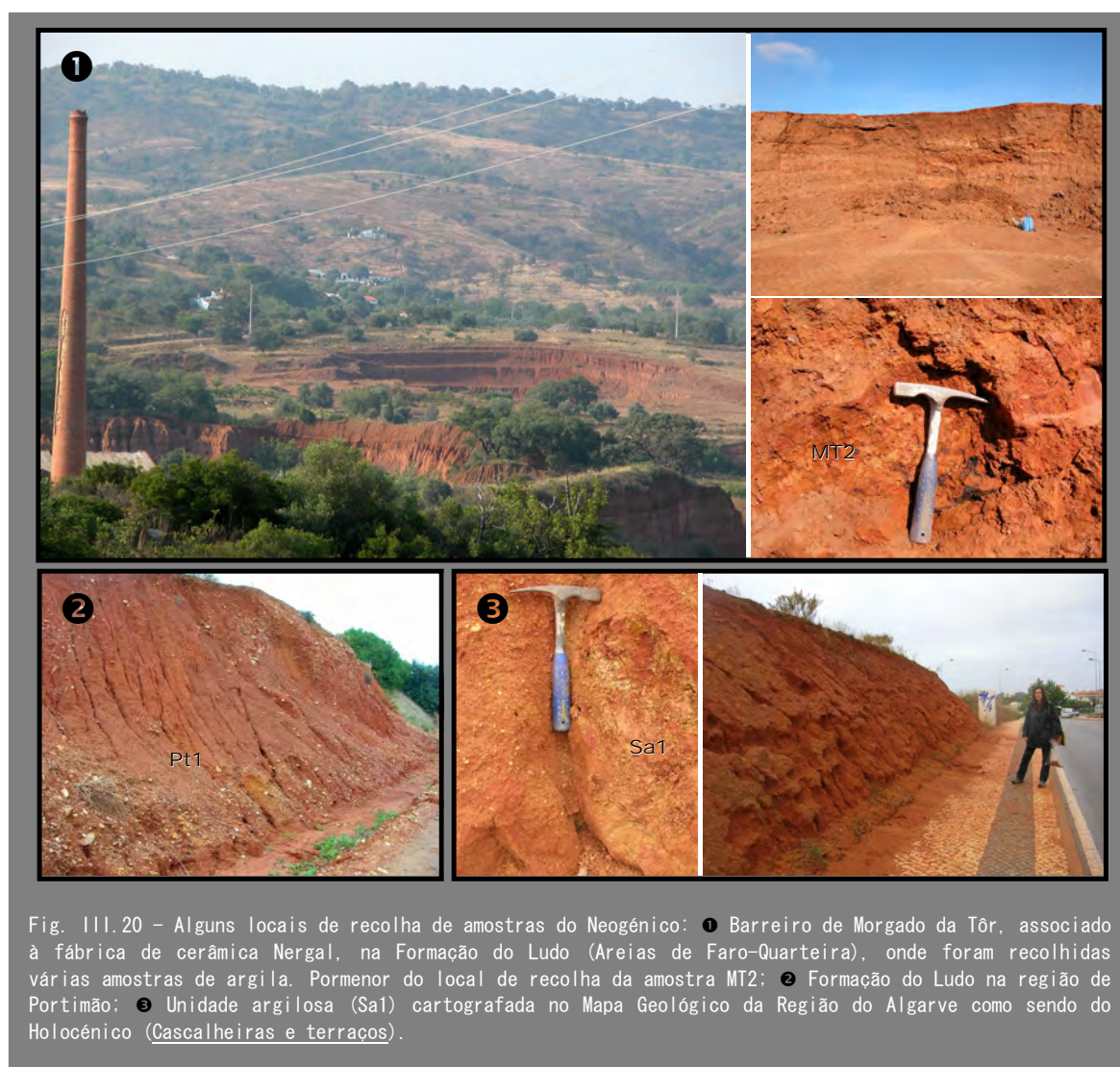


Fig. III.19 - Fotos de alguns locais de amostragem do Neogénico: 1 Contacto entre a Formação de Cacela (Cba1), do Miocénico superior, e a unidade de Faro-Quarteira (Cba3) do Pliocénico, por um nível de argilito rico em goetite, em S. Bartolomeu de Castro Marim (Cba2); 2 Silte argiloso da F. de Cacela (VNC1), de Vila Nova de Cacela; 3 e 4 Pormenores da Formação do Ludo (Areias de Faro-Quarteira), do Plio-Plistocénico, em Faro (Fa1) e em Quarteira (Qa1).



Foi ainda efectuada amostragem em níveis argilosos do pliocénico num barreiro da região de Aljezur e, portanto, já fora da área ocupada pela Bacia Algarvia.

Os materiais argilosos do Quaternário têm características continentais bem marcadas (ambiente fluvial) o que se traduz pela existência de sedimentos clásticos de dimensão granulométrica extremamente variável, desde níveis muito ricos em componente argilosa até níveis de cascalheira. Geralmente o cascalho é maioritariamente formado por fragmentos de xisto e grauvaque, sendo ainda abundantes os fragmentos de quartzo, podendo adquirir dimensões de vários centímetros.

Apesar de serem abundantes os níveis ricos em fracção grosseira, a matriz é, nestes casos, bastante argilosa conferindo-lhes, por isso, um comportamento plástico e possibilitando o seu estudo como possíveis fontes de matéria prima no fabrico de cerâmicas.

As cores das unidades Cenozóicas são essencialmente avermelhadas ou alaranjadas, sendo, por vezes, amareladas, sobretudo nas unidades do Miocénico.

Na Fig. III.19 e Fig. III.20 mostra-se algumas fotos dos locais de amostragem nos terrenos neogénicos. A maioria são afloramentos de estrada, com excepção do grande barreiro de Morgado da Tôr (Fig. III.20 ❶).

III. 2 METODOLOGIAS DO TRABALHO LABORATORIAL

Uma componente importante deste estudo é a caracterização de níveis argilosos do Algarve do ponto de vista granulométrico, mineralógico e químico, pelo que todas as amostras recolhidas foram sujeitas a um tratamento sistemático de modo a prepará-las para as análises pretendidas.

Após essa caracterização inicial seleccionou-se algumas amostras representativas dos diferentes níveis argilosos e abrangendo diversas idades, para a realização do estudo do seu comportamento químico e mineralógico quando sujeitas a aquecimento sob a acção de temperaturas progressivamente maiores.

Assim, em primeiro lugar, descreve-se os métodos usados na globalidade das amostras recolhidas no campo e só depois se refere a forma de obtenção das subamostras para ensaios de aquecimento e os métodos que permitiram a sua caracterização.

III. 2. 1 ARGILAS: MATÉRIAS PRIMAS

III. 2. 1. 1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O material argiloso deve ser tratado antes de ser sujeito a qualquer tipo de análise desde que se tenha em conta que o tratamento a aplicar, de natureza física ou química, pode provocar alterações na estrutura dos minerais argilosos que são muito vulneráveis. Por exemplo, Mirabella (2000) refere que a simples dispersão em água, por um tempo prolongado, pode modificar a estrutura da esmectite. Assim, apenas se deve efectuar os tratamentos indispensáveis e pelo período mais breve possível, para não danificar a fracção argilosa que é um dos principais objectos de estudo deste trabalho.

Na preparação das amostras em laboratório, o primeiro passo é abrir os sacos cheios de humidade que contêm as amostras trazidas do campo e deixá-las a secar ao ar durante alguns dias para libertar a humidade excessiva. Tratando-se de argilas não se deve, contudo, esperar que sequem completamente antes de proceder à desagregação, uma vez que se tornam compactas, dificultando o processo e levando à necessidade do uso de um pilão de borracha. Embora o pilão seja apropriado para o efeito, é inevitável que exerça alguma pressão na estrutura sensível dos minerais argilosos, bem como também pode originar a redução de alguns minerais não argilosos à dimensão das argilas que, por sua vez venha a comprometer a eficaz separação da fracção argilosa.

Nas amostras secas e após quarteamento para promover a sua máxima homogeneização e representatividade, foram separadas várias porções que sofreram preparações diversas consoante o tipo de ensaios a que se destinavam.

Uma parte de cada amostra, cerca de 50 g, foi pulverizada para poder ser usada pelos métodos de análise química de activação neutrónica e de fluorescência de raios X,

bem como para a preparação de agregados não orientados para determinação da composição mineralógica de rocha total, por difracção de raios X.

Depois de bem secas em estufa a baixa temperatura, até 40 °C de modo a evitar eventuais alterações nalguns minerais argilosos por acção do calor, as amostras foram pulverizadas em moinhos de ágata, de anéis ou de bolas, consoante a quantidade e a natureza do material disponível, pelo mínimo tempo possível, dado que uma moagem muito longa pode prejudicar a cristalinidade dos minerais e diminuir a qualidade dos espectros de raios X. A porção de pó posteriormente utilizada para difracção de raios X de rocha total foi ainda moída à mão num almofariz de ágata para reduzir a pó alguns grãos mais resistentes, normalmente o quartzo, de forma a promover grande homogeneização da amostra.

Outra porção de cada amostra foi sujeita a certos procedimentos julgados adequados e envolvendo, por vezes, tratamentos químicos. As amostras estudadas são essencialmente materiais argilosos não cimentados, embora frequentemente ocorram argilas calcárias, o que exigiu a remoção desses agentes cimentantes de modo a permitir uma separação mais eficiente da fracção fina da amostra.

A presença de agentes cimentantes pode provocar vários inconvenientes nomeadamente, impedir a completa dispersão das partículas minerais; agir como diluentes reduzindo a intensidade de difracção das espécies cristalinas; impedir a orientação eficaz dos cristais durante a preparação de amostras orientadas; ou provocar a atenuação do feixe primário do raio X, causando um alargamento dos picos difractométricos e o aumento do fundo (Mirabella, 2000).

Por esses motivos foi efectuada a descarbonatação das amostras através de uma solução tampão de acetato de sódio (NaOAc) e ácido acético (HOAc) a pH = 5 (250 g de NaOAc.3H₂O + 67 ml de HOAc + água destilada até perfazer 2,5 l) segundo o procedimento descrito por Gomes (1988). Esta solução foi adicionada a cerca de 10 g de amostra num copo de centrífuga de polipropileno de 250 ml de capacidade e deixou-se actuar enquanto havia efervescência, tendo-se então retirado o ácido saturado e junto novo, promovendo agitação, repetindo-se o processo até completa descarbonatação.

Em seguida lavou-se a amostra até completa eliminação de resíduos de ácido, através de centrifugação por pelo menos 3 vezes. Nas situações em que o líquido ainda se apresentava turvo, juntou-se algumas gotas de MgCl₂ a 1 N (101.6 g de MgCl₂.6H₂O em 1 l de água destilada) para que a argila floculasse e repetiu-se a centrifugação várias vezes para que o cloro e outros sais solúveis também fossem eliminados.

Mesmo as amostras que não apresentavam agentes cimentantes foram submetidas a lavagem com água destilada e a centrifugação para remoção dos sais solúveis. Após lavagem, as amostras foram secas em estufa até 40 °C, arrefecidas num exsiccador e pesadas. Desta forma se obteve o peso inicial de cada amostra descarbonatada e/ou lavada, fracção essa que posteriormente foi sujeita a separação granulométrica.

III. 2. 1. 2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

O estudo de sedimentos argilosos exige uma abordagem específica em relação a outros tipos de rochas. A reduzida dimensão dos seus constituintes limita o número de métodos a utilizar, excluindo praticamente a aplicação de métodos ópticos de identificação de minerais, sendo necessário recorrer a outros meios como a difracção de raios X. No entanto, a existência de vários minerais numa mesma amostra dificulta a aplicação desta técnica e, portanto, há a necessidade de se iniciar o estudo de uma argila com a separação granulométrica, de modo a que as diferentes fracções obtidas possam ter um tratamento distinto e mais adequado. Por outro lado, a análise granulométrica permite obter informação sobre a distribuição estatística da dimensão dos grãos e dos processos de sedimentação e transporte dos sedimentos.

Para que se possa efectuar análise granulométrica é condição essencial a existência de uma boa desagregação das partículas, o que foi efectuado por agitação magnética do material argiloso diluído em água destilada, por várias horas, consoante as características da amostra. Alguns autores (Mirabella, 2000) sugerem a utilização de ultra-sons, mas, como esta técnica pode ter algumas consequências prejudiciais na estrutura dos minerais argilosos se aplicada por mais do que alguns minutos, como aponta o referido autor, optou-se por não a utilizar.

A peneiração por via húmida, utilizando água destilada, é o método indicado para o início da separação granulométrica em amostras argilosas. Para o efeito utilizou-se um peneiro ASTM (*American Standards for Testing Materials*) com malha de 63 μm (230 mesh) que permitiu separar as partículas mais grosseiras da fracção mais fina, correspondente a silte + argila. A fracção grosseira assim obtida foi seca na estufa a 80 °C e, após arrefecimento num exsiccador, foi pesada, o que permitiu a quantificação da fracção > 63 μm de todas as amostras. Como, na maioria dos casos, o resíduo obtido desta fracção era muito diminuto, não se procedeu a peneiração a seco como é usual para as fracções grosseiras.

Parte da fracção < 63 μm obtida por separação húmida foi seca na estufa a 40 °C para posterior análise granulométrica de finos. A análise dimensional da fracção < 63 μm foi efectuada com um analisador do tamanho das partículas, em termos do diâmetro esférico equivalente (d.e.e.), com base no método de sedimentação por absorção de raios X, utilizando o equipamento SediGraph 5100 Micromeritics do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Para aplicação do método são necessários 3.5 g de amostra que são dispersas no meio de sedimentação (hexametáfosfato de sódio a 1 %).

Este procedimento permitiu a obtenção da percentagem de partículas silto-argilosas distribuídas por 23 classes de diâmetro esférico aparente, até ao valor mínimo de 0,1 μm .

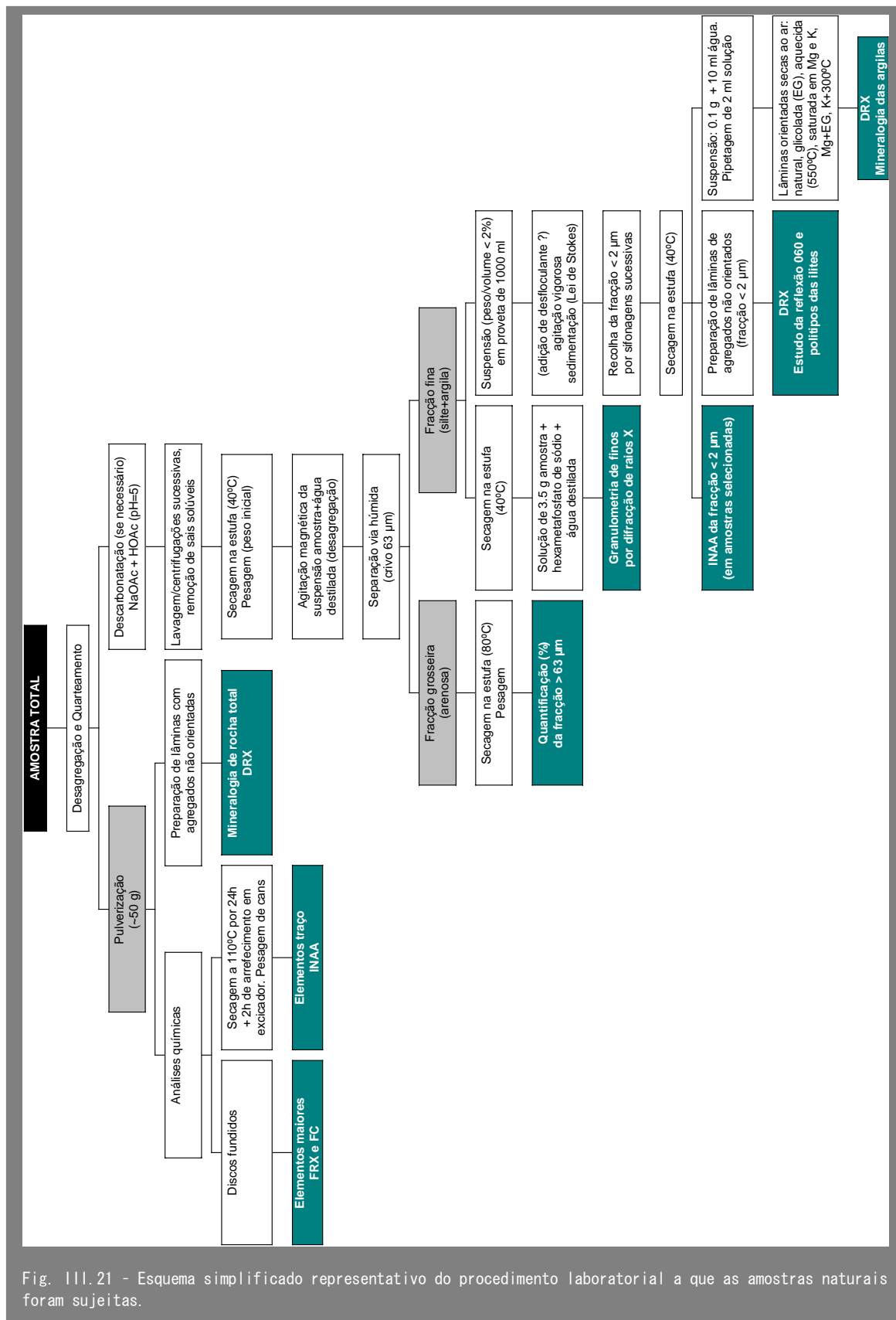


Fig. III.21 - Esquema simplificado representativo do procedimento laboratorial a que as amostras naturais foram sujeitas.

O SediGraph permite determinar a granulometria dos sedimentos a partir da atenuação de um feixe de raios X que atravessa a amostra em suspensão. Inicialmente determina-se a intensidade de um estreito feixe de raios X, colimado horizontalmente, e que atravessa um meio líquido sem partículas em suspensão. Em seguida introduz-se a amostra, em estado de suspensão homogênea, no mesmo tipo de líquido em que foi efectuada a análise em branco. As partículas sólidas absorvem parte da energia dos raios X, sendo determinada a intensidade do feixe para estabelecer a escala de atenuação. Depois da agitação da suspensão, as partículas começam a sedimentar, pelo que as existentes na zona atravessada pelos raios X são progressivamente menos abundantes e de menores dimensões. Em consequência, ocorre menos absorção da energia do feixe, diminuindo progressivamente a atenuação. Na fase final já não existem partículas na zona atravessada pelos raios X, pelo que a intensidade do feixe é análoga à medida inicialmente. O conhecimento da distância entre a zona atravessada pelos raios X e a superfície da mistura que contém a suspensão possibilita este procedimento de granulometria com base na velocidade de sedimentação das partículas, através da aplicação da Lei de Stokes.

III.2.1.3 ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difracção de raios X (DRX) é uma técnica muito poderosa na identificação e caracterização dos minerais argilosos, uma vez que os raios X interagem com estes minerais de forma diferente dependendo da sua estrutura e da sua composição química. Esta técnica tem sido amplamente usada com este objectivo e é sobretudo bem sucedida quando as amostras foram previamente tratadas de diferentes formas que, no conjunto, facilitam e amplificam o seu poder de discriminação dos diversos tipos de minerais argilosos presentes numa amostra. No entanto, como qualquer outra técnica, tem algumas limitações e muitas vezes precisa de ser complementada com informação proveniente de outras técnicas analíticas.

Os princípios do método, baseado na lei de Bragg, e a instrumentação têm sido discutidos em extensa bibliografia e encontram-se sistematizados, permitindo fácil consulta, por exemplo, em Moore & Reynolds (1997) e em Wilson (1987).

III.2.1.3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho efectuou-se uma caracterização mineralógica, por difracção de raios X, não só da rocha total mas também da fracção < 2 µm.

Na análise da mineralogia global foram utilizadas amostras previamente moídas no moinho de ágata, com moagem reforçada manualmente, num almofariz de ágata, para garantir uma melhor resolução nos difractogramas.

Como o volume das amostras era muito grande, a análise por DRX foi uma parte efectuada no Dep. Geociências da Univ. Aveiro (DGUA) e outra, no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN). Além de se ter obtido difractogramas das amostras naturais, também se realizou difracção de algumas amostras seleccionadas depois de submetidas a temperaturas crescentes de aquecimento, implicando o desdobramento de cada uma dessas amostras naturais em 9 amostras aquecidas.

Embora tenham sido usadas condições de análise muito próximas, os porta-amostras eram diferentes. No ITN a amostra em pó foi disposta numa lâmina de vidro com uma cavidade de cerca de 1 mm de profundidade, obtendo-se uma superfície plana para análise com ajuda de uma lamela de vidro, evitando-se comprimir demasiado o pó para não conferir orientação cristalina preferencial. No DGUA foram colocados cerca de 0.5 g de amostra na cavidade do porta-amostras *standard* de alumínio, de base móvel, do difractómetro de raios X.

O procedimento é mais eficaz no DGUA porque o porta-amostras utilizado permite que a superfície do pó exposta aos raios X não seja aquela que foi comprimida, obtendo-se uma amostra considerada desorientada, sem privilegiar as reflexões basais (001) dos filossilicatos. No ITN, a ausência de porta-amostras de alumínio levou à utilização do método mais tradicional pelas lâminas de vidro, mas mais ineficaz por promover maior orientação preferencial dos minerais lamelares. No entanto, a comparação de difractogramas de várias amostras efectuados em ambos os locais mostra um perfil praticamente idêntico, tornando a sua comparação perfeitamente possível.

O estudo dos minerais argilosos é conseguido com base na realização de difractogramas da fracção onde estas partículas se encontram concentradas e mediante a realização de agregados orientados, de modo a privilegiar as suas reflexões basais que são as que permitem uma melhor identificação por proporcionarem modelos de difracção mais simples e resolúveis do que os espécimes não orientados. Para tal, foi necessário, como se depreende, a obtenção da fracção $< 2 \mu\text{m}$, que corresponde genericamente à fracção argilosa e cujo procedimento se descreve em seguida (veja-se Fig. III.22).

O fraccionamento do sedimento permite eliminar ou reduzir grandemente a abundância de alguns minerais (feldspato, calcite, hematite, goetite, muscovite, quartzo, etc.) frequentemente associados aos minerais argilosos, cuja presença mascara os resultados obtidos por DRX, dificultando o diagnóstico final desses minerais.

Para a separação da fracção $< 2 \mu\text{m}$ foi utilizado o método usual da sedimentação fraccionada baseado na velocidade da queda de um corpo de forma esférica (diâmetro esférico equivalente) e densidade igual a 2.65 g/cm^3 , num fluido. De acordo com a Lei de Stokes, mantendo uma temperatura constante, a velocidade e a altura da queda dos grãos numa coluna de suspensão aquosa da amostra permitem separar várias classes granulométricas, com base no tempo necessário à sua sedimentação. A determinação do tempo de sedimentação depende, para um dado d.e.e. das partículas, da viscosidade e do peso específico do meio dispersante (água), da aceleração da gravidade e do peso

específico da substância. Na realidade o peso específico e a forma das partículas pode ser muito variável, sobretudo se o sedimento for heterogéneo, e as velocidades de queda diversas mas, o grau de aproximação deste método é muito tolerável e os resultados obtidos bastante rigorosos (Summa, 2000).

A condição essencial para uma correcta separação granulométrica das fracções finas é a máxima dispersão dos grãos evitando fenómenos de agregação, sobretudo quando se está em presença de partículas electrostaticamente carregadas e/ou de catiões de forte acção coagulante. Os agregados formados por soluções coloidais argilosas devido à presença de electrólitos são, nalguns casos, bastante sólidos e a sua destruição só se consegue por troca de catiões, o que geralmente é feito pelos catiões Na^+ ou NH_4^+ provenientes de um dispersante, tendo-se utilizado hexametáfosfato de sódio $(\text{Na}_3\text{PO}_4)_6$ e hidróxido de amónio (NH_4OH). A acção destes agentes é neutralizar as partículas electricamente carregadas evitando que haja atracção entre elas formando agregados.

O desfloculante foi apenas adicionado nas amostras que evidenciavam floculação mesmo depois da centrifugação para remoção dos sais solúveis, nas quantidades mínimas necessárias e deixando o pH subir a valores entre 8 e 9, como aconselhado, por exemplo, por Summa (2000). Na maioria dos casos verificou-se estabilidade química natural das suspensões preparadas e não foi necessário adicionar desfloculante.

Para além da desfloculação, um resultado satisfatório exige ter em conta a concentração da suspensão de modo a evitar igualmente fenómenos de agregação. A razão entre a quantidade de material em suspensão e o volume do líquido de sedimentação (peso/volume) não deve ser superior a 1 % (Gomes, 1988) ou a 2 % (Summa, 2000). A suspensão argilosa, com concentração não ultrapassando os 2 %, colocada em provetas de 1000 ml, foi agitada vigorosamente com uma vareta de vidro para máximas dispersão das partículas e estabilização química.

Com base na Lei de Stokes procedeu-se à extracção da fracção $< 2 \mu\text{m}$ através da recolha da suspensão, por sifonagem, até certa profundidade, conforme o número de horas deixadas a sedimentar e a temperatura ambiente média do laboratório durante o processo. Esta operação foi repetida diversas vezes até deixar de haver argila em suspensão em quantidade relevante, de modo a obter-se um leque de dimensões das partículas representativo da amostra, uma vez que há minerais argilosos que têm tipicamente uma dimensão mais pequena (como as esmectites) e outros com maior variedade dimensional (Meunier, 2005). Outro factor que se teve em atenção consistiu em ir seguindo o nível do líquido no sentido descendente para evitar a inclusão de partículas mais grosseiras vindas de baixo, desde o início da extracção da suspensão no topo.



Fig. III.22 – Algumas etapas do procedimento laboratorial para difracção de raios X, no ITN: ❶ Porta amostras em lâmina de vidro para agregados não orientados e alguns exemplos de lâminas prontas para DRX; ❷ Um caso típico de floculação por elevada concentração de material argiloso e necessidade de adição de um agente dispersante; ❸ Recolha da fracção $< 2 \mu\text{m}$, após Lei de Stokes; ❹ Pipetagem da fracção $< 2 \mu\text{m}$ para realização de agregados orientados; ❺ Alguns exemplos de lâminas da fracção $< 2 \mu\text{m}$ a secar ao ar para que as partículas se orientem segundo os planos basais; ❻ Aspecto geral das lâminas com agregados orientados, prontas para DRX.

O material da fracção argilosa recuperado foi centrifugado para se retirar as enormes quantidades de água que resultam deste processo de separação. Quando a suspensão se mantinha turva após centrifugação foram colocadas algumas gotas de MgCl_2 a 1 N para fazer flocular a argila seguindo-se-lhe nova centrifugação.

A partir do resíduo da fracção $< 2 \mu\text{m}$ seco a 40°C , pesou-se 0.1 g a que se juntou 10 ml de água destilada em pequenos copos de vidro. A suspensão foi sujeita a agitação por meio de um magneto, durante um período de vários minutos a 1 hora, até à homogeneização do material, pois a secagem gera nova agregação das partículas.

O controlo da densidade do material argiloso a difractar é importante por constituir um factor que intervém nas características do espectro influenciando enormemente a intensidade dos picos e comprometendo possíveis tentativas de quantificação dos minerais presentes. A obtenção da máxima intensidade dos picos das espécies presentes exige que a espessura do preparado seja considerada “infinita” (condição verificada quando a densidade é 0.01 g/cm^2 ; Moore & Reynolds, 1997), o que é fácil de conseguir com um baixo ângulo de incidência, mas com progressiva perda de

intensidade com ângulos de incidência mais altos se a densidade do material for baixa, resultando numa espessura “finita” para os raios X que acabam por difractar igualmente o suporte em vidro (Giampaolo & Mastro, 2000). Quando a espessura é “finita”, a menor intensidade dos picos pode estar relacionada com a pequena quantidade de amostra e não apenas com a escassa presença de determinado mineral.

Por outro lado, tem que se ter em conta que uma espessura de material em demasia gera fenómenos mais intensos de sedimentação fraccionada, correndo-se o risco de se obter informação apenas da fracção granulométrica mais fina, da camada superficial, que não é representativa da composição argilosa da amostra. Torna-se por isso necessário arranjar uma solução de compromisso.

Como o principal objectivo é a identificação dos minerais argilosos e semiquantificação relativa e não a sua quantificação absoluta, que aliás é extremamente difícil de conseguir por depender de inúmeros factores, optou-se por preparar as amostras com baixa densidade, ou “finita”, mas, sobretudo, utilizar o mesmo procedimento para todas as amostras de modo a que a sua densidade fosse semelhante, e a sua “quantificação” pudesse ser comparada. De qualquer forma, a baixa densidade é um factor que eventualmente pode ser corrigido matematicamente na curva experimental, como referem Giampaolo & Mastro, (2000).

Como as lâminas de vidro usadas têm uma superfície média de 9.6 cm^2 ($3.70 \times 2.60 \text{ cm}$), com o procedimento descrito de juntar 0.1 g de amostra a 10 ml de água destilada e utilizando 2 ml desta suspensão para fazer cada lâmina orientada, obteve-se uma densidade média de 0.019 g/cm^2 de material depositado sobre o vidro.

A produção de lâminas orientadas foi feita com recurso à pipetagem da suspensão sobre a lâmina de vidro assente numa superfície plana, de modo a evitar a deposição do material de forma não homogénea. A secagem foi efectuada à temperatura ambiente, de modo a privilegiar a orientação dos cristais lamelares ou tabulares dos minerais argilosos segundo os planos basais. A reflexão dos planos basais ou de primeira ordem que se obtém com baixo ângulo de difracção, é característica dos minerais argilosos e não apresenta a interferência da reflexão de outros tipos de minerais.

Mirabella (2000) refere, em relação à utilização do método da pipetagem, as seguintes vantagens: a) é expedito, de fácil aplicação e portanto, indicado para análises de rotina para reconhecimento dos minerais argilosos; b) permite analisar quantidades muito pequenas de material, na ordem da dezena de miligramas; e, como desvantagens: a) produz apenas discreta orientação preferencial e separação granulométrica das partículas com consequente deposição das mais finas à superfície da película de argila; b) a película de argila é geralmente demasiado subtil para uma medida correcta da intensidade de difracção com ângulos moderado e alto; mas este inconveniente é facilmente ultrapassado dado que a análise dos minerais argilosos é conseguida com baixo ângulo.

Para completa identificação dos minerais argilosos por difracção de raios X, para além dos agregados orientados ao natural, foram utilizados outros preparados depois de terem sido submetidos a tratamentos de diagnóstico. Estes tratamentos, a seguir descritos sumariamente com a indicação dos objectivos perseguidos, provocam modificações na estrutura cristalina dos minerais e, consequentemente, na posição dos picos de difracção, o que permite uma melhor identificação das espécies envolvidas:

- Solvatação com etileno-glicol (EG) efectuada a todas as amostras, colocando as preparações orientadas num exsiccador contendo um recipiente com etileno-glicol e deixando na estufa a 80 °C durante cerca de 15-20 h, de modo a produzir um ambiente glicolado capaz de saturar a amostra no composto orgânico. A esmectite, principalmente, interage com as moléculas orgânicas que se intercalam na estrutura, modificando a dimensão do cristal na direcção perpendicular ao plano basal. Assim, a esmectite expande para cerca de 17 Å facilitando o seu diagnóstico.
- Todas as amostras foram aquecidas a 550 °C durante 2 h numa mufla, essencialmente para confirmar a presença de caulinite através do desaparecimento do pico a 7 Å àquela temperatura.
- As amostras cujo difractograma apresentava um pico a 14 Å foram saturadas em Mg através de uma solução de $MgCl_2$ a 1 N, uma vez que esta promove a formação de um complexo estável de duas moléculas de água nos minerais pertencentes ao grupo da vermiculite e esmectite, levando a uma distância basal de cerca de 14 Å, permitindo distingui-los dos outros minerais em que este ajuste para 14 Å não acontece. Porém, para distinguir a vermiculite da esmectite, foi necessário efectuar a DRX nas amostras glicoladas (usou-se o etileno-glicol) após saturação com Mg, tendo a presença de esmectite sido reconhecida aquando da expansão, e de vermiculite quando o pico se manteve a 14 Å.

A necessidade de saturação em Mg prende-se com o facto de a vermiculite apenas manter o pico a 14 Å no DRX natural e EG quando está saturada em Mg, porque, quando não o está, pode apresentar vários graus de expansão no DRX glicolado, assemelhando-se então à esmectite (veja-se Thorez, 1976).

- A saturação em K foi realizada através de uma solução de KCl a 1 N, em amostras que apresentavam o pico a 14 Å. A saturação em K ajuda na distinção entre vermiculites e esmectites, bem como na caracterização dos diversos tipos de esmectites. Após este tratamento a vermiculite colapsa para 10 Å, a clorite mantém-se a 14 Å e a esmectite colapsa para 12.5-10 Å, dependendo das suas características. Após saturação em K foram feitos difractogramas das amostras aquecidas a 300 °C para ajudar a distinguir a clorite da vermiculite e da esmectite quando contêm níveis de hidróxidos de Al que as faz manter pico a 14 Å após saturação em K. O aquecimento a 300 °C leva a vermiculite e a esmectite a colapsar completa ou incompletamente para 10 Å e a clorite a manter-se inalterada.
- A haloísite é um mineral frequentemente associado ao ambiente vulcânico pelo que a sua presença apenas foi procurada nas amostras provenientes do Complexo vulcano-

sedimentar. Como a haloísite hidratada se confunde com a ilite, as amostras do complexo foram aquecidas a 110 °C durante 2 h, para fazer a haloísite colapsar para 7 Å, e a ilite manter-se a 10 Å. A haloísite desidratada tem comportamento idêntico à caulinite pelo que a distinção foi baseada na posição e na forma do pico, uma vez que em geral o pico a 7 Å da haloísite é amplo, ao contrário do da caulinite ordenada, e aparece a valores entre 7.2 Å e 7.5 Å (Mirabella, 2000; Moore & Reynolds, 1997). A aplicação de outros testes para distinção (intercalação com idrasina, foramida ou acetato de potássio) baseados na expansão da haloísite para 10 Å enquanto a caulinite permanece a 7 Å ou demora mais tempo a expandir, também não pareceu esclarecedora uma vez que, para além do pico a 7 Å (caulinite/haloísite) existe o pico a 10 Å da ilite, o que torna difícil uma possível interpretação após a aplicação de qualquer um destes métodos, por sobreposição de picos.

- Quando o DRX sugeria a presença conjunta de clorite e de caulinite foram efectuados testes mais específicos em que a amostra foi previamente fervida numa solução de HCl a 1 N, durante 2 h, para promover a dissolução da clorite, e seguidamente feita a DRX após saturação com etileno-glicol e depois do aquecimento a 550 °C. A dificuldade na identificação surge porque quando as clorites são ricas em Fe têm um pico a 14 Å diminuto, ou mesmo inexistente, e pico a 7 Å importante que se sobrepõe ao da caulinite. O aquecimento a 550 °C serve para comprovar a existência de clorite antes do tratamento, no caso do desaparecimento do pico a 7 Å e a 14 Å, e a solvatação com etileno-glicol permite quantificar a caulinite uma vez que já não existe sobreposição com o pico da clorite.

Em algumas amostras fizeram-se ainda difractogramas utilizando a fracção < 2 µm em agregados não orientados. Estes difractogramas são um complemento útil para a identificação dos minerais argilosos e para refinamentos da análise qualitativa. O seu estudo possibilitou a identificação dos politipos da ilite, bem como a identificação de certos minerais, como a hematite e a goetite, cuja distinção no DRX de rocha total era difícil, embora a cor avermelhada ou amarelada das amostras sugerisse a sua presença.

Foi igualmente estudado o carácter dioctaédrico ou trioctaédrico com base nas reflexões 060, uma vez que a dimensão *b* da célula é sensível ao tamanho dos catiões e aos locais ocupados na folha octaédrica, e não é afectada pelo ângulo monoclinico β (Moore & Reynolds, 1997). Embora estes picos sejam fracos, podem ser facilmente resolvidos e destacados do fundo por meio de procedimentos de *step-scan* com longos tempos de contagem ou baixa velocidade de rotação do goniómetro.

III.2.1.3.2 CONDIÇÕES ANALÍTICAS

No Dep. Geociências da Univ. Aveiro a análise de agregados orientados da fracção < 2 µm foi efectuada com recurso a um conjunto de equipamentos Philips, formado por um

gerador PW 1130/90, goniómetro PW 1050/70, microprocessador PW 1710 e registador PM 8203 A. Neste aparelho foi utilizada radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) filtrada, com filtro de Ni, e com monocromatizador de grafite e fenda automática. As condições operacionais foram as seguintes: 20 mA, 30 kV, sensibilidade de 2×10^3 , velocidade de rotação do goniómetro de $1^\circ/\text{min}$, velocidade de deslocamento do papel de registo de 1 cm/min .

Os difractogramas dos pós de amostra total foram obtidos na Univ. Aveiro, através de um aparelho Philips X' Pert constituído por um gerador MPPC, um goniómetro PW 3050 e um microprocessador PW 3040/60 com registo numa impressora. Foi utilizada radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), condições operacionais de 50 kV, 30 mA, scan contínuo, fenda de 1° , um *step size* de $0.02^\circ 2\theta$ e *scan step time* de 1.05 s.

O aparelho instalado no ITN, onde a maior parte dos difractogramas foi realizada, é também um Philips X' Pert Pro semelhante ao existente na Univ. Aveiro, com um goniómetro PW 3050/6x e um microprocessador PW 3040/60, tendo as medidas sido feitas em condições praticamente idênticas. As únicas excepções foram as condições operacionais ligeiramente diferentes (45 kV, 40 mA) e um *scan step time* de 1.25 s, bem como a utilização da fenda 0.5° para os difractogramas da fracção $< 2 \mu\text{m}$. A escolha de uma fenda com menor abertura resulta de o campo de exploração ser a baixo ângulo e de modo a evitar que parte do feixe de raios X seja interceptada pelo porta-amostras de vidro ao invés do espécime, fazendo aumentar o fundo e diminuindo a resolução e intensidade dos picos.

Por vezes, as condições gerais de medida referidas tiveram que ser ajustadas aos objectivos pretendidos. No Quadro III.1 mostra-se as condições usadas nos diferentes casos, bem como a gama de amplitudes de 2θ , usadas no ITN.

Quadro III.1 - Variação das condições de difracção de raios X consoante o material a analisar e o objectivo. Condições utilizadas no X' Pert do Instituto Tecnológico e Nuclear.

	Amplitude de 2θ ($^\circ$)	step size ($^\circ 2\theta$)	scan step time (s)	Fenda ($^\circ$)
Rocha total, agregados não orientados	4 - 60	0.02	1.25	1
Fracção $< 2 \mu\text{m}$, agregados orientados, ao natural	2 - 30	0.02	1.25	0.5
Fracção $< 2 \mu\text{m}$, agregados orientados e glicolados, aquecidos, saturados com Mg e K	2 - 20	0.02	1.25	0.5
Fracção $< 2 \mu\text{m}$, agregados não orientados, estudo de politipos	4 - 63	0.02	1.30	1
Fracção $< 2 \mu\text{m}$, agregados não orientados, estudo da reflexão 060	58 - 64	0.004	0.60	1

III.2.1.3.3 ABORDAGENS À INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Aos resultados obtidos por DRX foram feitos dois tipos de abordagens, uma visando a interpretação qualitativa e a outra semi-quantitativa. A primeira prende-se com a identificação dos minerais correspondentes aos picos de difracção, quer na rocha total, quer na fracção argilosa. Para o estudo da mineralogia de rocha total procedeu-se à identificação dos picos de difracção obtidos com as amostras em pó recorrendo à consulta da bibliografia, nomeadamente o Brindley & Brown (1980) e o banco de dados do *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

A interpretação com base nas fichas PDF foi feita tendo em consideração que as intensidades podem ser controladas pelo tipo de iões presentes nos minerais e, por isso, poderem ocorrer algumas discrepâncias entre os valores experimentais e os constantes nas fichas, sendo que as modificações mais acentuadas ocorrem quando há substituição do Fe pelo Mg (Moore and Reynolds, 1997). O quartzo, mineral que não tolera significativas substituições atómicas e por isso as posições e intensidades dos seus picos são praticamente invariantes, foi utilizado como padrão interno em relação ao qual se confirmou, ou se estimou, a correcta posição das outras fases minerais quando o difractómetro apresentava certo grau de desvio por descalibração. Só depois da avaliação da posição correcta dos picos de difracção se passou à sua identificação.

Os minerais argilosos foram identificados através dos difractogramas de agregados orientados que evidenciam as reflexões basais (ou 00l), uma vez que é o padrão atómico ao longo do eixo z que é significativamente diferente de mineral para mineral, permitindo a sua distinção. Neste caso as fichas PDF resultantes de preparações não orientadas de material em pó são insuficientes para o esclarecimento dos minerais argilosos presentes, pelo que, para a sua identificação, se recorreu a bibliografia específica, nomeadamente Thorez (1976) e Moore & Reynolds (1997).

Após a interpretação qualitativa de todos os constituintes minerais e tendo em atenção as limitações que o método impõe, procurou-se efectuar uma estimativa da sua abundância através de uma análise semiquantitativa, o que facilita a interpretação mineralógica dos resultados. Contudo, teve-se sempre em atenção que as percentagens obtidas devem apenas ser indicadores relativos da concentração dos minerais e não valores absolutos, porque a percentagem de erro associada é elevada.

A semiquantificação das espécies minerais presentes numa amostra baseia-se na relação directa entre as intensidades dos máximos de difracção específicos de cada mineral e os seus teores (Gomes, 1988). É frequente usar-se as áreas em vez das alturas dos picos, uma vez que há numerosos factores que podem fazer variar a intensidade dos picos.

A análise semiquantitativa foi efectuada com base nas áreas dos picos (considerando a largura a meia altura, FWHM) correspondentes aos espaçamentos dos máximos de difracção típicos de cada mineral, divididos pelos respectivos poderes

reflectores (veja-se Quadro III.2). Os poderes reflectores são factores estimados empiricamente com base nos coeficientes de absorção mássica dos minerais, mostrando a sua capacidade relativa para reflectir os raios X, produzindo picos de difracção mais ou menos intensos.

A semiquantificação foi realizada sobre os difractogramas depois de se ter definido uma linha de fundo com um programa apropriado, na opção manual, em que os pontos do fundo foram seleccionados para passar pela base dos picos da forma mais linear possível, evitando retirar muito da sua intensidade, como geralmente é efectuado pelos programas existentes quando no modo automático.

Nos difractogramas de rocha total foi possível obter a semiquantificação dos minerais não argilosos, bem como a percentagem da totalidade dos filossilicatos, para o qual foram aferidas as percentagens dos minerais argilosos determinadas com base nos agregados orientados glicolados. A análise semiquantitativa foi realizada segundo as metodologias preconizadas por Schultz (1964), Thorez (1976) e Mellinger (1979), considerando-se os poderes reflectores usualmente adoptados pelo MIA (Minerais Industriais, Univ. de Aveiro) baseados nos trabalhos de Shultz (1964), Biscaye (1965), Barahona (1974) e Martín Pozas (1968).

Quadro. III.2 - Picos característicos e poderes reflectores utilizados na semiquantificação dos minerais, considerando quer os agregados em pó de rocha total, quer os agregados orientados da fracção < 2 μm .

	MINERAL	ESPAÇAMENTO (Å)	PODER REFLECTOR
AGREGADOS NÃO ORIENTADOS DE ROCHA TOTAL	Filossilicatos	4.46	0.1
	Quartzo	3.34	2
	Calcite	3.03	1
	Dolomite	2.89	1
	Feldspatos	3.24-3.18	1
	Ankerite	2.91	1
	Goetite	4.18	1.3
	Hematite	2.70	1.3
	Pirite	2.71	1
	Anatase	3.52	1
	Anidrite	3.49	1.5
	Gesso	7.6	1.5
	Opala CT	4.10	0.5
	Rútilo?	1.69	1
AGREGADOS ORIENTADOS DA FRACÇÃO < 2 μm	Illite	10	0.5
	Caulinite	7	1
	Esmeclite	17	4
	Clorite	14	1.25
	Vermiculite	14	3
	Talco	9.3	2
	Paligorsquite	10.4	1.75

Nas amostras contendo uma mistura de caulinite e clorite ocorre sobreposição da reflexão (001) da caulinite e (002) da clorite a 7 Å, tornando mais complicada a sua semiquantificação, sobretudo quando a clorite é férrica, com reflexão (002) importante e geralmente maior do que a (001), a 14 Å. Assim, confirmou-se a dissolução da clorite com HCl no DRX aquecido a 550 °C após fervura em HCl, pelo desaparecimento dos picos 7 Å e 14 Å. Nesses casos foi possível a semiquantificação da caulinite nos difractogramas após dissolução com HCl e saturação em etileno-glicol. A semiquantificação da clorite foi efectuada no pico a 14 Å no DRX glicolado ou, nos casos em que a clorite era claramente férrica com pico a 7 Å maior do que o de 14 Å e em que o pico a 7 Å era resolúvel em relação ao da caulinite, foi medido directamente no pico a 7 Å. Nalguns casos, a semiquantificação ficou aquém de um valor mais realístico porque a sobreposição dos picos a ≈ 7 Å levou a que a semiquantificação da clorite fosse efectuada no pico a 14 Å, que é menos importante.

Em alguns trabalhos, como em Martins *et al.* (2007) sugere-se a medição do pico a 7 Å da clorite, no DRX após aquecimento a 550 °C, uma vez que já não ocorre sobreposição com a caulinite, mas essa escolha também traz limitações, visto o pico 7 Å da clorite ter tendência a diminuir de intensidade com o aquecimento à medida que o nível brucítico se decompõe (Thorez, 1976; Moore & Reynolds, 1997).

Assim, qualquer semiquantificação deve ser cautelosamente considerada pois, para além da limitação do próprio método, em que se atribuem factores de ponderação empíricos às áreas dos picos, também depende grandemente das escolhas feitas no que concerne aos picos onde as áreas são medidas. Mas como o objectivo principal é comparar a mineralogia dos diferentes tipos de argilas sem quantificação efectiva desses minerais, o procedimento referido parece bastante útil e de qualidade aceitável.

Vários autores (Mirabella, 2000; Giampaolo & Lo Mastro, 2000) sugerem um adequado tratamento da curva difractométrica antes da semiquantificação dos minerais argilosos com base nos agregados orientados, através da aplicação de operações matemáticas que permitam a separação dos picos dos vários componentes. Esta é uma ferramenta muito útil na individualização de minerais presentes em concentrações reduzidas ou que apresentam ângulo de difracção muito próximo. Há várias funções matemáticas que facultam o ajuste da curva difractométrica, mas as mais usadas são a de Pseudo-Voigt e a de Pearson 7, sendo esta última particularmente recomendada quando há picos de vários tamanhos que têm que ser ajustados (Stern *et al.*, 1991).

A decomposição de picos é um processo moroso resultante de variadas tentativas de ajuste e efectuada com base em suposições cuidadosas que exigem um conhecimento prévio profundo das várias fases menores que podem estar a interferir com os picos a identificar. Este último aspecto é importante porque a decomposição da curva é um processo puramente matemático e, como tal, fornece uma solução matemática sem qualquer significado mineralógico, tendo os critérios mineralógicos que estar totalmente assentes antes de qualquer decomposição dos picos.

No presente estudo as curvas difractométricas da fracção < 2 µm foram sujeitas à aplicação de uma função Pseudo-Voigt em modo automático para fazer o ajuste do perfil e poderem ser obtidos parâmetros mais realistas. Devido às limitações anteriormente referidas, a decomposição manual dos picos apenas foi efectuada quando de outra maneira não era de todo possível determinar os parâmetros dos picos (FWHM, área) dos minerais presentes. Nesses casos procedeu-se ao ajuste de uma função Pearson 7 ao pico experimental, aceitando-se os parâmetros quando o ajuste era acima de 90 %. Este procedimento, embora não ideal, permite a obtenção de valores de FWHM e de área mais realistas em relação aos obtidos directamente a partir da curva experimental.

Os DRX apresentados em figuras neste trabalho foram previamente submetidos à aplicação de um filtro (*smoothing*), que é uma função matemática polinomial utilizada para reduzir o tamanho do fundo e obter um melhor traçado da curva experimental.

No estudo dos difractogramas da fracção < 2 µm foram ainda efectuadas algumas medidas específicas, nomeadamente o índice de cristalinidade da ilite e a relação $I(002)/I(001)$.

O método tradicional usado para a determinação da cristalinidade da ilite é o proposto por Kübler (1964) e Dunoyer de Segonzac (1969) que consiste na medição da largura a meia altura (FWHM) do pico a 10 Å, nas preparações secas à temperatura ambiente. Este parâmetro, designado por índice de Kübler (IK), durante mais de duas décadas, foi amplamente aplicado sem modificações significativas ou melhoramentos (Guggenheim *et al.*, 2002), mas, na última década, têm surgido mais estudos no sentido de tornar este índice mais fiável na comparação inter-laboratórios, tanto através da definição de técnicas de preparação de amostras *standard* (Kisch, 1991; Krum & Buggisch, 1991), como da selecção de condições instrumentais de DRX óptimas (Kisch, 1990). Outros autores apontaram o efeito da interferência de fases menores associadas à ilite na determinação deste índice (Frey, 1987; Árkai, 2002), tais como paragonite, interstratificados I-S, ou micas intermédias ricas em K/Na. O efeito destas fases é provocar espessamento dos picos da ilite, mesmo quando presentes em pequenas quantidades, só podendo o seu efeito ser removido através da decomposição da curva difractométrica.

Battaglia *et al.* (2004) estudaram o efeito destas fases menores na determinação do Índice de Kübler das ilites, através da comparação dos valores medidos na reflexão a 10 Å da ilite, com os obtidos na reflexão (002) a 5 Å, seja nos DRX secos ao ar ou nos glicolados, após a aplicação de técnicas de decomposição, num conjunto diversificado de amostras e cobrindo toda a gama de condições de grau de metamorfismo baixo a muito baixo (de fraca diagénese a epizona). Uma das principais conclusões deste trabalho é que as medidas do IK no pico a 5 Å em preparados glicolados parece ser uma melhor opção em comparação com as medições efectuadas no pico de 10 Å, uma vez que, na primeira, a decomposição do pico e a remoção das contribuições de fases menores se tornam mais fáceis e completas. Segundo os autores, este procedimento parece fornecer melhores

estimativas do grau metamórfico do que as obtidas pelas medidas tradicionais do índice de Kübler.

Pelas razões apresentadas, o IK neste trabalho foi medido na reflexão (002) da ilite em DRX glicolados, após se ter efectuado o ajuste da curva difractométrica, como descrito anteriormente, bem como a decomposição dos picos quando necessário utilizando-se o programa Winfit (Krumm, 1996).

Embora o índice de Kübler procure dar uma medida da cristalinidade da ilite, não pode ser considerado um verdadeiro índice de cristalinidade, uma vez que é extremamente difícil representar um factor complexo por um valor simples, como referido em Guggenheim *et al.* (2002) que sugerem mesmo que o seu uso deva ser evitado. A medida da cristalinidade proposta por Kübler que assenta na medição directa da largura dos picos de DRX pode ser muito enganadora uma vez que a agudez dos picos e, portanto, a cristalinidade aparente, pode ser fortemente afectada pelo processo de preparação das amostras e pelas condições experimentais bastando, por exemplo, tempos de contagem curtos para originar picos não suficientemente resolvidos levando a conclusões incorrectas. Do mesmo modo, a medida daquele índice quando a ilite existe em pequena percentagem também pode levar a conclusões erradas.

Desta forma, o índice de Kübler utilizado neste trabalho não pretende ser uma medida efectiva da cristalinidade das ilites, sendo meramente utilizado para dar uma ideia da melhor ou pior cristalinidade das ilites e para estabelecer se existem variações significativas em argilas de diferentes idades e de diversos ambientes geológicos. A comparação é possível porque as amostras foram sujeitas ao mesmo tratamento laboratorial e a condições analíticas idênticas. Além disso, a medição não foi efectuada nas amostras em que a ilite era pouco abundante.

Rocha (1993) sugere que a cristalinidade da ilite medida através do índice de Kübler é elevada, média ou baixa de acordo com os critérios definidos no Quadro III.3. Estes serão também os critérios usados neste trabalho.

Quadro III.3 - Critérios para o estabelecimento do grau de cristalinidade da ilite pelo índice de Kübler. De acordo com Rocha (1993).

CRISTALINIDADE DA ILITE	ÍNDICE DE KÜBLER (IK)
Elevada	< 0.8
Média	0.8–1.1
Baixa	> 1.1

O índice proposto por Esquevin (1969), que consiste na razão $I(002)/I(001)$ das ilites, procura fornecer, numa primeira aproximação, o conteúdo em $Al_2O_3/(FeO+MgO)$ na folha octaédrica das ilites. Os valores da razão podem ser correlacionados com a razão $Al_2O_3/(FeO+MgO)$ expressa nas composições de fase sólida como encontradas na biotite, na fengite e na muscovite, de acordo com o Quadro III.4.

Quadro III.4 - Limites composicionais para o índice de Esquevin (1969).

$I(002)/I(001)$	< 0.15	0.15–0.3	0.3–0.4	> 0.4
Composições sólidas	Biotite	Biotite + Muscovite	Fengite	Muscovite
$Al_2O_3/(FeO+MgO)$	→			

O cálculo da cristalinidade das esmectites foi efectuado com base no Índice estabelecido por Biscaye (1965) que consiste na relação entre a altura do vale (v) e a altura do pico (p) ambas medidas no difractograma glicolado. As esmectites apresentam boa cristalinidade se $v/p > 0.7$ e má se os valores forem inferiores a 0.1 ou mesmo negativos.

III.2.1.4 ANÁLISES QUÍMICAS

A análise química de rocha total foi realizada por rotina a todas as amostras recolhidas no campo, para determinação dos elementos maiores e traço.

III.2.1.4.1 ANÁLISE POR ACTIVAÇÃO NEUTRÓNICA

Dado o papel da utilização de elementos traço no estudo e na interpretação de certos processos geoquímicos ou de proveniência de cerâmicas arqueológicas, a escolha do método analítico a utilizar reveste-se de extrema importância e deve ser baseada na eficácia da análise, medida em termos de precisão, exactidão e limite de detecção.

O método instrumental de análise por activação neutrónica (*Instrumental Neutron Activation Analysis*) é talvez o mais indicado no estudo dos elementos traço pois, para além de elevada exactidão e precisão dos resultados, dispensa a dissolução da amostra para separação dos elementos a analisar, como nos métodos radioquímicos, mediante o uso de um espectrómetro de raios gama de alta resolução, impedindo a sua contaminação ou eventuais interferências significativas. Para além disso e de envolver quantidades muito reduzidas de amostra (Vandecasteele, 1991; Dai Kin *et al.*, 1999), é um método de sensibilidade e versatilidade grandes por possibilitar a determinação simultânea de grande número de elementos sem necessidade de destruir a amostra.

Em resumo, as vantagens da análise por activação neutrónica relativamente a outras técnicas analíticas incluem (Speakman & Glascock, 2007):

- Facilidade de preparação de amostras e padrões
- Determinação da concentração de múltiplos elementos na amostra total
- Muitas determinações elementares com elevada precisão analítica
- Boa exequibilidade na comparação de resultados inter-laboratórios

Por estas razões, nas últimas décadas a AAN emergiu como uma das técnicas analíticas mais poderosas e mais amplamente aplicada na caracterização química e nas investigações baseadas em estudos de proveniência de cerâmicas, sílex, basalto, vidro, metais, obsidiana e outros materiais históricos e arqueológicos (Speakman & Glascock, 2007).

Para a realização do presente estudo recorreu-se ao método de análise instrumental por activação com neutrões térmicos, seguindo-se os procedimentos de rotina em uso pelo grupo PCC do Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN), em Sacavém. Os detalhes relativos aos fundamentos teóricos e técnicos do método encontram-se publicados em diversos trabalhos (Cabral *et al.*, 1979; Gouveia *et al.*, 1987; Dai Kin *et al.*, 1999; Gouveia & Prudêncio, 2000).

A importante questão da precisão e exactidão dos dados obtida por este método é abordada em vários estudos (Prudêncio *et al.*, 1986; Prudêncio *et al.*, 1988; Cabral *et al.*, 1979; Gouveia *et al.*, 1992; Dai Kin *et al.*, 1999 e Gouveia & Prudêncio, 2000) através do estudo de diferentes materiais geológicos de referência (padrões). Destaca-se, em particular, os dois últimos trabalhos em que os resultados obtidos para as terras raras e outros elementos traço foram comparados com os valores recomendados ou propostos por Govindaraju (1994), tendo-se observado uma precisão considerada boa para todos os elementos (melhor que 5 % RSD – *Relative Standard Deviation*) e uma exactidão boa para a maioria dos elementos mas mais variável sendo, nalguns casos, pior que 10 %.

Desde 1973 que no Reactor Português de Investigação (RPI) se aplica a análise por activação neutrónica instrumental a amostras de cerâmicas arqueológicas, tendo-se verificado um crescimento acentuado no número de análises a este tipo de amostras a partir dos anos 90. O primeiro trabalho publicado por investigadores do ITN, aplicando a AAN a cerâmicas arqueológicas foi o de Cabral & Gouveia (1979). Os investigadores do grupo PCC dedicados a estudos arqueométricos com aplicação da análise por activação neutrónica, realizam não só a análise de cerâmicas, como também a de materiais geológicos, como argilas e rochas alteradas. Neste último caso, a investigação é feita muitas vezes com o intuito de estabelecer características geoquímicas locais ou regionais que ajudem a definir assinaturas geoquímicas nas matérias-primas para posterior comparação com cerâmicas arqueológicas (Dias & Prudêncio, 2007).

O uso da AAN é muito importante neste trabalho, uma vez que um dos objectivos futuros será a comparação da composição química das argilas com cerâmicas arqueológicas algarvias obtida pelo mesmo método e cujos resultados estão já disponíveis na base de dados do grupo PCC, com o objectivo de estudar proveniências da matéria prima usada nas cerâmicas arqueológicas.

A AAN permitiu a obtenção dos teores de 26 elementos traço: Sc, Cr, Co, Zn, Ga, As, Br, Rb, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Th, U. Embora o método também permita determinar a concentração de alguns elementos maiores (Na, K, Ca, Mn e Fe) preferiu-se utilizar os resultados de elementos maiores que tivessem sido obtidos por fluorescência de raios X que é um método mais preciso na sua determinação.

As amostras estudadas foram irradiadas com neutrões térmicos, utilizando-se como fonte o Reactor Português de Investigação (RPI) existente no ITN. Trata-se de um reactor que usa como combustível o urânio enriquecido no isótopo ^{235}U , cujo núcleo está

submerso numa grande piscina, e cuja água, para além de efeito refrigerador, actua como blindagem biológica das irradiações. Podem ser obtidas mais informações sobre o RPI em Oliveira (2005) ou Jorge (2001), por exemplo.

O princípio da análise por activação nuclear baseia-se na produção e na medida da radioactividade induzida em amostras mediante o seu bombardeamento com neutrões, o qual produz reacções nucleares nos nuclídeos dos elementos, de que resulta a formação de produtos radioactivos específicos (radionuclídeos). A radiação γ emitida por estes radionuclídeos é medida por um detector adequado, após um tempo de decaimento favorável, dependendo do tempo de semi-desintegração, característica própria de cada nuclídeo. A medição da radiação γ permite identificar radionuclídeos particulares sendo a sua intensidade proporcional à quantidade de radionuclídeo presente.

Neste estudo as análises foram efectuadas de forma puramente instrumental, procedimento que apesar das inúmeras vantagens, tem a desvantagem de o limite de detecção de determinado elemento depender fortemente da concentração de outros elementos (efeito Compton). É por este motivo que a irradiação, o tempo de decaimento e o tempo de contagem têm que estar perfeitamente optimizados de forma a permitir a detecção do maior número de elementos possível. Assim sendo, as amostras foram sujeitas a duas irradiações consecutivas (uma curta e outra longa) e efectuadas várias medidas, a vários intervalos, após cada irradiação, para detectar radionuclídeos com diferentes tempos de semi-desintegração (curtos, intermédios ou longos). Além disso, as linhas do espectro sobrepostas foram corrigidas e as concentrações elementares determinadas por comparação com padrões.

As amostras e os padrões foram irradiados em simultâneo e em posições muito próximas, de modo a receberem o mesmo fluxo neutrónico, e tendo sido a medição da radiação γ efectuada com o mesmo detector, nas mesmas condições. O controlo de fluxo a que cada amostra esteve sujeita foi efectuado através da utilização de monitores de fluxo de uma liga de Au-Al para as irradiações curtas e de monitores de Fe para as irradiações longas.

O uso de detectores de alta resolução, de analisadores multicanais e de processamento computadorizado de dados permite a determinação multielementar, o que também exige o uso de padrões multielementares constituídos por uma combinação de vários padrões (De Soete *et al.*, 1972). Como padrões multielementares foram usados materiais de referência naturais, GSD-9 (sedimento) e GSS-1 (solo), do *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration* (IGGE) da República Popular da China, tendo sido utilizados os valores publicados por Govindaraju (1994) para os cálculos referentes a cada elemento.

As medições foram efectuadas dentro de um castelo de chumbo com o objectivo de proteger o detector da radiação externa ou de fundo. Os detectores Ge(Li) funcionam a temperaturas muito baixas pelo que estão associados a um depósito de azoto líquido. Na Fig. III.23 pode ver-se o conjunto de equipamentos associados a um detector existente no laboratório de espectrometria de raios gama do ITN.

Para a aplicação do método as amostras e os padrões foram preparados de forma idêntica. Ambos foram secos numa estufa a 110 °C durante 24 horas e em seguida guardados num exsicador de sílica gel até arrefecerem (durante cerca de 2 horas). Posteriormente, pesou-se uma porção entre 0.2 g e 0.3 g de amostra, usando uma balança analítica de precisão, que foi introduzida em pequenos contentores de polietileno de alta pureza que foram em seguida hermeticamente fechados e colocados novamente no exsicador para evitar que fossem afectados por humidade. Estes contentores com as amostras e os padrões, juntamente com os monitores de fluxo, foram em seguida introduzidos num porta-contentores de plástico apropriado para irradiação (Fig. III.24).

As amostras e os padrões foram irradiados no sistema pneumático do RPI para a realização de irradiações curtas (1.5 minutos) e mergulhados na piscina do reactor para ficarem sujeitos a irradiações longas (6 minutos). Quanto aos fluxos de neutrões a que foram sujeitos e à posição de irradiação no reactor,

houve algumas variações, por exigências da própria manutenção do reactor ao longo do tempo em que foram sendo realizadas análises por AAN para este trabalho e que se encontram sistematizadas no Quadro III.5.

Para a medição das taxas de contagem foi utilizado um espectrómetro de raios γ que consistia num detector coaxial de Ge de 150 cm³ e um detector de fotões de baixa energia (LEPD), ambos conectados através de amplificadores Canberra 2020 a um analisador multicanal Accuspec B (Canberra). O primeiro sistema apresenta uma FWHM de 1.9 keV a 1.33 MeV e o segundo uma FWHM de 300 eV a 5.9 keV, e de 550 eV a 122 keV.

Os espectros de raios gama foram processados num computador usando os programas GELI e DAISY (adaptados dos programas GELIAN e OLIVE, Op De Beek, 1972, 1974). As correcções para a interferência espectral dos produtos de fissão do U na determinação das concentrações de bário, de terras raras e de zircão foram efectuadas de acordo com os procedimentos de Gouveia *et al.*, 1987.



Fig. III.23 – Detector GeLi no laboratório de espectrometria de radiação gama do ITN.

Quadro III.5 - Variação de algumas condições de irradiação ao longo do tempo.

	DE MEADOS DE 2005 ATÉ ABRIL 2007	APÓS ABRIL DE 2007
Fluxo de neutrões (ϕ) térmicos (n cm ⁻² s ⁻¹)	3.589×10^{12}	3.871×10^{12}
$\phi_{\text{térmicos}} / \phi_{\text{rápidos}}$	14.14	14.86
$\phi_{\text{epitérmicos}} / \phi_{\text{térmicos}}$	1.4	1.45
Posição no reactor	56	56



Fig. III.24 – Preparação das amostras para irradiação: ❶ Montagem da irradiação com distribuição dos monitores de fluxo; ❷ Contentores cilíndricos (cans) de polietileno onde se coloca a amostra e porta-contentores com vários andares, com 4 cans por andar; ❸ Colocação dos monitores de fluxo no porta-contentores com 6 posições por andar; ❹ Colocação dos cans com amostra sobre os monitores de fluxo; ❺ Porta-contentores completo com monitores e amostras; ❻ Porta-contentores fechado e devidamente etiquetado, pronto para seguir para o reactor nuclear onde é irradiado.

III.2.1.4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma das técnicas analíticas instrumentais mais versáteis, mais amplamente usadas e cada vez mais aplicada na análise química qualitativa e quantitativa de materiais argilosos (Gomes, 1988). Este facto deve-se à simplicidade, à rapidez e à precisão do método, embora não tenha um carácter absoluto.

A técnica de fluorescência de raios X baseia-se na emissão de raios X secundários (fluorescentes) resultantes da excitação dos elementos químicos presentes numa amostra, quando sobre ela incide um feixe policromático de raios X (radiação primária), com energia apropriada. Os raios secundários podem ser usados para identificar os elementos químicos presentes e estimar as respectivas concentrações, bastando para isso que os raios sejam dispersos por cristais adequados, de modo a que as radiações características dos elementos presentes possam ser resolvidas e captadas por detectores.

O espectrómetro de FRX produz um espectro no qual a intensidade do raio difractado está relacionada com o ângulo de reflexão, que por sua vez se relaciona com o comprimento de onda através da equação de Bragg. A altura de cada pico de raios X característico é proporcional à concentração do elemento correspondente na amostra, tornando-se possível a análise quantitativa da maioria dos elementos, na gama de concentrações entre 1 ppm e 100 % (Fitton, 1997).

Quanto à natureza do espécime a analisar a FRX apresenta algumas dificuldades no que se refere à sua homogeneidade e à interferência entre elementos (efeitos de matriz). A exigência da forte homogeneização das espécies químicas é obviada pela moagem e pela fusão prévia das amostras, o que, para além de proporcionar uma distribuição homogênea dos elementos químicos, permite o uso de uma curva de calibração simples na análise de rochas de composição variada, reduz os efeitos inter-elementos e elimina os efeitos imprevisíveis e difíceis de controlar inerentes à mineralogia e ao tamanho da partícula (Andrade, 1990).

O efeito de matriz consiste na diminuição das linhas de fluorescência de determinados elementos por influência de outros presentes na amostra. A eliminação destes efeitos é conseguida pelo uso de padrões internos. Neste método, a intensidade da linha de fluorescência dos elementos a quantificar é comparada com a linha de fluorescência dum elemento-referência ou padrão interno (originalmente ausente na amostra) que foi adicionado à amostra em quantidade conhecida e fundido em conjunto. A utilização de padrões permite o estabelecimento de curvas de calibração para cada elemento químico e a sua posterior identificação. A curva de calibração é constituída relacionando o quociente entre, por um lado, a intensidade do elemento na amostra e a intensidade do elemento tomado como padrão interno, nas amostras-referência e, por outro, com as quantidades conhecidas do elemento nestas amostras (Gomes, 1988).

A espectrometria de fluorescência de raios X foi o método escolhido para a análise quantitativa dos elementos maiores, que permite determinar a percentagem de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 total, CaO , MgO , MnO , TiO_2 e SO_3 de todas as amostras recolhidas. Refira-se que o equipamento utilizado, existente no Dep. Geociências da Univ. Aveiro, não permite quantificar os elementos com número atómico muito baixo com boa precisão, razão pela qual o Na e o K foram determinados por Fotometria de Chama (FC).

O equipamento corresponde a um espectrómetro de fluorescência de raios X Philips PW 1410/00, constituído por um gerador de alta tensão PW 1732/10, cuja potência máxima de uso é de 3 KW para uma tensão máxima de 100 KV, com um discriminador PW 1390 e um registador PM 8203. A radiação usada foi $\text{CrK}\alpha$ e as condições operacionais as seguintes: 25 mA, 45 KV, contador de fluxo, colimador fino e cristais TIAP e LiF_{220} .

A produção dos discos fundidos foi efectuada adicionando um fundente na proporção de 1:9 à amostra. Utilizou-se o fundente Spectromelt A12, formado por uma mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio, com pequena adição de iodeto de sódio e brometo de lítio, com o objectivo, respectivamente, de evitar a fractura do disco durante o arrefecimento e facilitar a saída da pastilha do molde. Em seguida, utilizou-se o equipamento Philips Automatic Bead Machine “Perl’ X 3”, para fundir as amostras colocadas em cadinhos de platina. O aparelho possui uma fornalha controlada por um microprocessador que executa o programa de aquecimento elaborado pelo operador.

A determinação dos elementos maiores por fluorescência de raios X e fotometria de chama foi realizada pelas técnicas Denise Terroso e Cristina Sequeira do Dep. Geociências da Univ. Aveiro.

III.2.1.4.3 FOTOMETRIA DE CHAMA

A Fotometria de Chama foi apenas utilizada para a determinação dos conteúdos em metais alcalinos das amostras, sob a forma de óxidos (Na_2O e K_2O), recorrendo-se a um espectrofotómetro Corning 400.

O procedimento consiste na solubilização triácida (HF , H_2SO_4 , HNO_3) das amostras a quente, seguida da sua excitação atómica devido à energia calorífica de uma chama (mistura de ar + gás natural). Os átomos excitados dos elementos químicos presentes na amostra emitem uma radiação característica quando regressam ao estado fundamental, com comprimento de onda na zona do visível e do ultravioleta. Como apenas uma reduzida percentagem de átomos é excitada, as radiações características são condensadas por uma lente convexa e passam por um diafragma tipo íris para um filtro óptico ou prisma monocromatizador que só permite a transmissão ou selecção da radiação característica do elemento que se pretende quantificar. A radiação transmitida incidirá então sobre uma célula fotoelétrica que produz uma corrente eléctrica fraca cuja intensidade é proporcional à da radiação. A corrente é ampliada e medida com um galvanómetro sensível. A leitura no galvanómetro é proporcional à concentração do elemento químico presente (Gomes, 1988).

As concentrações de Na_2O e de K_2O são calculadas com base numa curva de calibração elaborada a partir das soluções padrão de NaCl e KCl (p.a.), respectivamente. Cada curva é traçada a partir de pontos que correspondem às diluições da solução padrão.

III.2.1.4.4 PERDA AO RUBRO

A Perda ao Rubro ou Perda por Ignição corresponde à perda de água da amostra por desidratação ou desidroxilação, à combustão de matéria orgânica ou à evolução de outros voláteis (Gomes, 1988). Para a determinação deste parâmetro, adoptou-se o procedimento experimental utilizado no Dep. Geociências da Univ. Aveiro, que consiste na calcinação progressiva da amostra moída até 1000 °C, temperatura em que permanece por 3 horas, e na determinação da perda de peso por diferença entre os pesos antes e depois da calcinação.

III.2.2 ENSAIOS DE RECONSTITUIÇÃO CERÂMICA

III.2.2.1 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS-TESTE

A selecção das amostras para a realização de ensaios de reconstituição cerâmica, através de aquecimento progressivo em forno eléctrico, teve em conta a conjugação dos critérios apresentados em seguida:

1. Após estudo da composição mineralógica dos materiais argilosos (matéria prima), foram escolhidas algumas amostras que representassem as tendências gerais de variabilidade observadas nos níveis argilosos da Bacia Algarvia, provenientes de diversas unidades, idades e localizações geográficas. Essas tendências traduzem-se essencialmente no carácter não carbonatado, por um lado, e na presença de carbonatos (calcite e/ou dolomite), por outro; na razão entre a abundância da componente siliciosa (quartzo) e a da argilosa; no tipo de minerais de ferro presentes (hematite ou goetite) ou na sua ausência.
2. Procurou-se escolher pelo menos uma amostra de cada formação ou grupos de formações (quando a sua semelhança como matéria prima era notória), que representasse as suas características fundamentais.
3. Como um dos objectivos futuros será a comparação dos resultados químicos e mineralógicos deste trabalho com resultados de fragmentos cerâmicos arqueológicos provenientes de escavações efectuadas no Algarve, teve-se em conta a análise química destes e que consta da base de dados do grupo PCC do ITN. Assim, cerca de 140 amostras de artefactos cerâmicos romanos de 5 sítios, bem como cerca de 100 argilas deste trabalho foram sujeitas a análise factorial simultânea, de modo a que a variabilidade química de umas e de outras pudesse ser comparada. As amostras de argila para ensaios cerâmicos foram seleccionadas tendo não só em conta as características composicionais médias das cerâmicas, mas também a conveniente e tentada inclusão de toda a variabilidade que estas apresentavam.

Desta forma, foram seleccionadas 13 amostras de material argiloso para se proceder aos ensaios de reconstituição cerâmica. O número de amostras escolhidas teve que ser relativamente limitado face à grande quantidade de subamostras em que cada uma daquelas se dividiu e dos ensaios a realizar.

Para produzir as pastilhas-teste a serem cozidas em forno cerâmico moeu-se, por partes, cerca de 200 g de amostra em moinho de anéis de ágata, tendo as partes sido em seguida mecanicamente homogeneizadas por várias horas. De cada amostra foram retiradas 10 porções de 10 g cada, para contentores de plástico. A cada contentor com amostra foram adicionadas algumas gotas de moviol (2 %), um aglomerante que ajuda a agregação das partículas para evitar que se partam facilmente após o material prensado. Para prensar a argila recorreu-se a uma prensa hidráulica (de marca Specac), exercendo uma pressão de 15 toneladas durante 1 minuto, o que levou à formação de pastilhas-teste de forma circular, com dimensão de 4 cm de diâmetro por 0.3 cm de altura (veja-se anexo A-V). Este procedimento foi efectuado no Dep. Geociências da Univ. Aveiro.

As pastilhas-teste foram secas na estufa a 110 °C e depois cozidas em forno eléctrico, em atmosfera oxidante, a 9 temperaturas: 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C. Foram sujeitas a um ciclo de aquecimento de 5 °C/minuto, com tempo de residência de 30 minutos à máxima temperatura. O seu arrefecimento até à temperatura ambiente ocorreu dentro do forno. Posteriormente, às amostras que não apresentavam carbonatos na sua constituição, foi efectuado aquecimento a 1200 °C da pastilha prensada no estado natural, que serviu para se tirarem fotografias comparativas das cores das amostras antes e depois de aquecidas a várias temperaturas. Na ausência de carbonatos a formação de novos minerais ocorre a temperaturas mais elevadas, pelo que foi realizado aquecimento a 1200 °C para permitir um maior desenvolvimento dos minerais e confirmação da presença de mulite.

Estes ensaios de reconstituição cerâmica foram realizados no Centro Tecnológico de Cerâmica e do Vidro, em Coimbra, sob a orientação do Doutor João Coroadó.

III.2.2.2 ANÁLISE MINERALÓGICA POR DRX

As transformações mineralógicas sofridas pelos materiais argilosos por acção da temperatura crescente que lhes foi ministrada, foram em grande parte investigadas por difracção de raios X. As medições foram efectuadas no ITN, num equipamento e em condições analíticas idênticas às utilizadas para a determinação das curvas difractométricas do material argiloso original em agregados não orientados, de forma a permitir uma comparação mais precisa entre os materiais originais e os aquecidos.

A difracção de raios X fornece evidência das reacções iniciais porque mostra as modificações no espaçamento basal dos filossilicatos quando a água intercalada na estrutura é removida, mas, principalmente, permite observar as modificações mais radicais na formação de novas fases de alta temperatura.

Como após o aquecimento, sobretudo a partir dos 900 °C, e nas amostras carbonatadas, surge uma série de novos minerais, o difractograma torna-se, por vezes, muito complexo dificultando a sua identificação por sobreposição de picos e podendo, consequentemente, comprometer a interpretação. Assim, em algumas amostras com características diferentes, efectuou-se um novo DR, deixando o espectro acumular por 10 h, e usando um *scan step time* de 15 segundos. Desta forma, o número de contagens de cada pico foi aumentado permitindo consideráveis melhoramentos na sua resolução, através da redução do fundo.

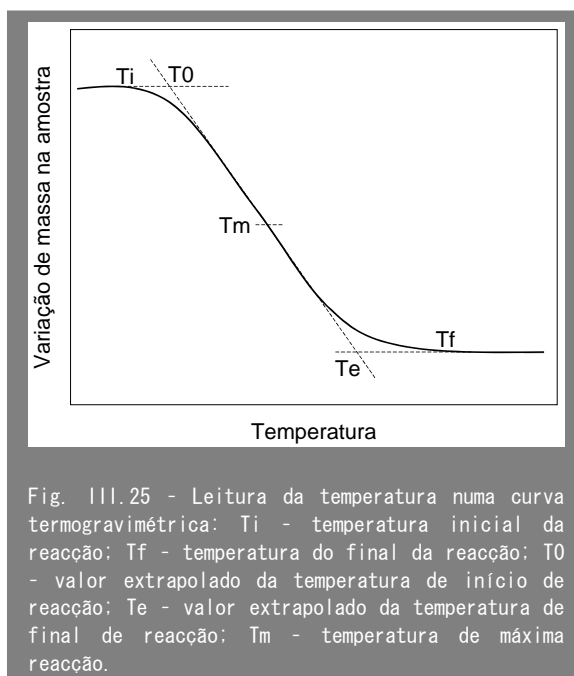
III.2.2.3 ANÁLISE TÉRMICA

Enquanto a DRX fornece medidas absolutas que permitem representar a estrutura e a identidade de um mineral, na análise térmica, os resultados obtidos dependem de certos factores físicos, químicos e estruturais, não sendo possível estabelecer qualquer relação directa entre as propriedades termoanalíticas de um mineral e um qualquer dos referidos factores em particular. A DRX tende a simplificar a descrição física dos minerais e, por isso, é uma ferramenta particularmente útil no estabelecimento de semelhanças entre as amostras, enquanto a análise térmica tende a enfatizar as diferenças entre elas (Paterson & Swaffield, 1987). Desta forma os dois métodos complementam-se permitindo uma mais poderosa caracterização da mineralogia das amostras.

Os métodos térmicos permitem estudar os diferentes passos do processo de aquecimento em termos de reacções de libertação de fluidos envolvendo OH e água (reacções de desidroxilação) e libertação de CO₂ (reacções de descarbonatação).

A análise termogravimétrica (ATG) regista as variações de massa da amostra em função da temperatura. O registo desta curva inclui a correspondente à sua primeira derivada (*derivative thermogravimetry* - dTG), em ordem à temperatura. A curva TG permite, em última análise, estimar a estabilidade térmica, a velocidade de reacção, os processos de reacção e, em algumas situações particulares, a composição da amostra (Brigatti, 2000).

As temperaturas de início e fim da reacção dependem de vários factores, já referidos anteriormente (secção I.3.2) tais como, velocidade de aquecimento, calor de



reação, atmosfera no interior do forno, quantidade de material colocado no porta-amostras, material que constitui o porta-amostras, dimensão dos grãos que constituem a amostra e compressão que a amostra sofre durante a sua preparação (Brigatti, 2000).

Uma reação com variação de massa deve iniciar-se e finalizar com um traçado rectilíneo e caracteriza-se por uma temperatura inicial (T_i), em que se evidencia a primeira variação de massa, e por uma temperatura final (T_f), em que a variação de massa está completa (Fig. III.25). Outras temperaturas características de uma reação não isotérmica são os valores das temperaturas do início (T_0) e do fim (T_e) da reação, obtidas pela intersecção da tangente à curva no seu ponto de inflexão, representando a temperatura em que a reação é máxima (T_m).

A derivada da curva termogravimétrica ajuda no estabelecimento destas temperaturas, uma vez que mostra uma linha horizontal sobre o valor zero quando a curva TG não regista variação de massa. Por outro lado, o ponto de máxima velocidade de perda de massa, representado por T_m na curva TG, será um máximo na derivada.

A calorimetria diferencial de varrimento (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) mede a velocidade de fluxo de calor (entalpia) necessária para manter a temperatura da amostra que está a ser analisada e a da amostra de referência constante, quando ambas são sujeitas ao mesmo regime de temperatura num ambiente controlado. As temperaturas médias da amostra e da referência aumentam linearmente. Os dados vêm na forma de potencial eléctrico (μV) dividido pela massa (em mg), o que obriga a que a curva não seja afectada pela quantidade de massa da amostra, uma vez que, quanto maior esta for, maior será a quantidade de calor libertada ou absorvida na reação. As transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas na curva de DSC por picos, sendo a área do pico proporcional à entalpia envolvida na reação. As chamadas transições de segunda ordem, como a transição vítrea, são caracterizadas por uma alteração da linearidade da curva, ou “degraus”. Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como nas reações de fusão ou de cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica.

As curvas produzidas por DSC, tal com a ATD (análise térmica diferencial, que mede a diferença de temperaturas) podem fornecer valores muito precisos para o calor de reação. A DSC é um método muito sensível a variações da capacidade térmica e permite medir este efeito de modo muito mais preciso do que a ATD, permitindo também a detecção de picos exo- e endotérmicos (Brigatti, 2000). O registo da curva DSC é acompanhado pela primeira derivada em ordem ao tempo (*derivative Differential Scanning Calorimetry* - dDSC).

A quantidade de calor absorvido ou libertado pela amostra em relação ao padrão depende da sua estrutura cristalina e da composição química, uma vez que a cada substância corresponde uma curva específica que pode resultar de diversos factores, nomeadamente, transições de fase, decomposições no estado sólido, reações com gases presentes e mudanças de entropia sem variações de entalpia (Gomes, 1988).

A análise termogravimétrica (ATG) e a calorimétrica diferencial de varrimento (DSC) foram efectuadas simultaneamente (STA - *Simultaneous Thermal Analysis*) numa termobalança Netzsch Júpiter STA 449. Previamente, as amostras foram medidas e secas numa estufa a 110 °C. A taxa de aquecimento foi 10 °C/min. até à temperatura de 1100 °C. Foi usado um padrão de referência constituído por caulino calcinado e as curvas de calibração foram efectuadas com oxalato de cálcio, para a ATG, com referência BHD PROD 27609 e, para a DSC, usou-se carbonato de bário com referência Merk Pro-análise/ACS art. 1714.

III.2.2.4 ANÁLISE QUÍMICA

A análise química das argilas aquecidas às diferentes temperaturas consideradas foi realizada por fluorescência de raios X para a determinação dos elementos maiores, e por activação neutrónica para a determinação dos elementos traço, de acordo com os procedimentos descritos para as amostras naturais (secção III.2.1.4).

III.2.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO E MICROANÁLISE DE RAIOS X

Os microscópios electrónicos são instrumentos que permitem a observação e a caracterização de um material com base nas radiações resultantes da interacção com um feixe de electrões. Condicionando a secção e a energia do feixe de electrões incidente, ou intervindo ao nível da preparação da amostra de forma a reduzir o volume de interacção, é possível, recorrendo a diferentes técnicas disponíveis de microscopia electrónica, e aproveitando extensivamente as radiações emitidas, realizar a caracterização física, química e estrutural de regiões de dimensões muito reduzidas do interior (exposto) ou das superfícies externas ou internas (interface) de uma grande diversidade de materiais.

O desenvolvimento do microscópio electrónico de varrimento, verificado desde meados dos anos 30 do século passado, seguiu um caminho relativamente independente do da microanálise por raios X. A associação de um microscópio de elevada resolução espacial a um sistema de microanálise só foi possível com o desenvolvimento do espectrómetro de dispersão de energias (EDS) de alta resolução, baseado num detector de Si(Li) e capaz de operar de modo eficiente com os baixos níveis de corrente do feixe electrónico (inferior a um nanoampere), que são habituais em microscopia electrónica de varrimento. Esta associação permite determinar qualitativamente e mesmo de forma semiquantitativa ou quantitativa, a composição elementar local de uma amostra, com uma resolução espacial da ordem de um micrómetro e para uma gama que compreende todos os elementos desde o carbono (C) - ou mesmo boro (B) ou berílio (Be) - ao urânio (U).

Deste modo, as potencialidades do microscópio electrónico de varrimento tornam-se consideravelmente mais alargadas.

A microanálise de raios X, mediante um espectrómetro baseado no método de dispersão de energia, funciona de maneira a que a determinação do espectro de energias dos fotões aproveita as propriedades ionizantes da radiação e é realizada por medida directa da energia absorvida por um sistema detector.

O microscópio electrónico de varrimento (*Scanning Electron Microscopy* – SEM) integrando uma unidade de detecção de raios X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* – EDS) é um instrumento muito útil no apoio à investigação. No estudo de cerâmicas ou de argilas sujeitas a aquecimento, como é o caso do presente estudo, possibilita a observação de diversas características da amostra permitindo uma melhor caracterização das transformações térmicas. Estão neste caso o grau de vitrificação, a temperatura de aquecimento, a porosidade e as microestruturas, as relações entre grãos e matriz, que permitem, por exemplo, estudar em pormenor a evolução química nas orlas de reacção dos minerais, sendo um contributo decisivo para o estudo da dinâmica das reacções térmicas. O grau de vitrificação é uma propriedade muito usada para caracterizar a qualidade de uma cerâmica, uma vez que influencia várias propriedades microestruturais e físicas que são relevantes para a adequação das cerâmicas arqueológicas aos vários usos a que pode ter sido sujeita (Moropoulou *et al.*, 1995).

Em SEM a superfície da amostra é percorrida sequencialmente (varrimento) pelo feixe electrónico e a respectiva imagem é obtida num monitor, sendo o brilho em cada ponto determinado pela intensidade das radiações emitidas da superfície; as amostras podem ter vários milímetros e ser examinadas utilizando essas diferentes radiações.

Uma das vantagens do SEM é permitir o estudo topográfico dos espécimes por imagem obtida com electrões secundários, através da observação da forma dos cristais e das suas relações, bastando, para tal, criar uma fractura fresca na amostra.

As observações com electrões retrodifundidos e a realização de microanálises por raios X, exigem um exemplar polido para que o seu desempenho seja óptimo. O polimento inicial foi efectuado por uma lixa de grão de 600 µm, sem recurso a qualquer resina. Em seguida usou-se um composto de diamante de grão cada vez menor (14 µm, 6 µm, 3 µm e 1 µm) colocado numa roda com movimento giratório, sobre o qual se pressionou levemente a amostra durante dois minutos, para as várias granulometrias. Após cada polimento o espécime foi lavado em ultra-sons por alguns segundos e deixado secar ao ar. O polimento foi efectuado no Dep. Geologia da Fac. Ciências Lisboa.

Depois de polida, a amostra foi coberta com carbono, de forma a produzir uma superfície condutora, usando um equipamento VG Microtech E6700/T800 existente no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). As imagens SEM foram obtidas no mesmo centro de investigação, com uma voltagem de aceleração de 15 kV num microscópio electrónico de varrimento de alta resolução associado a microanálise de raios X (FESEM/EDS), e um equipamento JEOL JSM-6301F, Oxford INCA Energy 350.

CAPÍTULO IV

ARGILAS: MATÉRIAS PRIMAS. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV. 1 GRANULOMETRIA

A granulometria de sedimentos finos pode ser algo problemática, uma vez que ainda existem algumas questões não completamente resolvidas. Enumeram-se em seguida alguns problemas na análise granulométrica de finos referidos em Dias (2004):

1. Na impossibilidade de uso do método da peneiração geralmente empregue na análise de sedimentos grosseiros, por dificuldade técnica de construção de peneiros com malhas adequadas a sedimentos finos, há a necessidade de recorrer a métodos baseados na velocidade de queda ou de sedimentação. No entanto, o uso destes métodos levanta problemas quando se pretende estudar a distribuição granulométrica da totalidade do sedimento devido à mistura de grandezas físicas traduzida nos diâmetros de peneiração e de sedimentação.
2. Embora a Lei de Stokes (lei de queda das partículas) seja adequada ao comportamento das partículas mais finas, quando se entra no domínio das partículas mais grosseiras começam a ocorrer desvios comportamentais à lei, pelo que a sua aplicação ao conjunto de partículas argila e silte, introduz erros ainda não quantificáveis, devido ao deficiente conhecimento desta lei.
3. Na análise granulométrica de finos torna-se necessário introduzir o conceito de diâmetro equivalente de uma partícula que é uma grandeza física teórica não mensurável, definida como o diâmetro da partícula esférica, de densidade pré estabelecida que, no mesmo fluido, atinge a velocidade de queda idêntica à da partícula, tomando-se geralmente como densidade de referência a do quartzo. Desta forma admite-se que todas as partículas do sedimento são esféricas, com

superfície lisa e regular e que todas têm a mesma densidade, o que está muito longe de se aproximar da realidade, pelo que a distribuição obtida com o método de sedimentação é uma distribuição hipotética.

4. Em meio natural as partículas finas, sobretudo argilosas, encontram-se em vários estados de agregação, pelo que a própria análise da granulometria de finos é questionável, uma vez que procura determinar a distribuição de partículas individuais, o que em geral não tem correspondência na natureza.
5. A individualização das partículas, necessária para a análise granulométrica, é feita com a adição de dispersante cuja quantidade pode influenciar grandemente a distribuição das partículas. Como mostra Skinner (2000), a adição de dispersante provoca significativo aumento de partículas de dimensão $< 20 \mu\text{m}$ e diminuição no domínio superior a este diâmetro de sedimentação, porque inicialmente as partículas muito pequenas estavam aglutinadas ou floculadas. O mesmo autor põe em evidência que alterações na concentração de dispersante originam igualmente pequenas variações na distribuição das partículas, aumentando o número de partículas mais finas com o aumento da concentração de dispersante.

Apesar de todas as condicionantes referidas, as amostras estudadas neste trabalho foram sujeitas ao mesmo tratamento laboratorial, pelo que embora não se deva considerar as granulometrias obtidas absolutas, elas são muito úteis na comparação relativa entre grupos de amostras provenientes de distintos ambientes deposicionais.

Desde o século XIX têm sido propostas várias classificações dos sedimentos baseadas na dimensão das partículas constituintes, como as escalas de Wentworth e Atterberg. No entanto, actualmente ainda não existe consenso na definição dos limites dimensionométricos das classes texturais. Por exemplo, relativamente ao limite dimensional das argilas, alguns autores consideram ser os $4 \mu\text{m}$, como por exemplo na classificação de Wentworth, e outros os $2 \mu\text{m}$. Contudo, existe consenso quanto à base de classificação de classes texturais que devem ser caracterizadas por propriedades físicas relativamente distintas.

Neste trabalho consideraram-se grosseiras (cascalho + areia) as partículas com dimensão $> 63 \mu\text{m}$ e finas as partículas $< 63 \mu\text{m}$. As partículas finas incluem o silte + argila, correspondendo as partículas com dimensão entre $63 \mu\text{m}$ e $2 \mu\text{m}$ a siltes, e as com dimensão $< 2 \mu\text{m}$ a argilas. Em virtude da reduzida percentagem de fracção $> 63 \mu\text{m}$ na maioria dos níveis argilosos analisados, não se fez o estudo desta fracção em classes, tendo-se considerado apenas como o grupo dos grosseiros.

Algumas das propriedades que caracterizam as várias classes texturais, para além da dimensão do grão são, de acordo com Dias (2004):

- Elementos terrígenos: essencialmente minerais argilosos nas argilas, e vários grãos monominerálicos nos siltes e areias, nestas últimas com forte predominio do quartzo.

- Coesão entre as partículas: elevada coesão mesmo a seco nas argilas e não tão elevada nos siltes, e ausência de coesão a seco nas areias.
- Porosidade: nas argilas é extremamente reduzida, em geral existindo impermeabilidade, porosidade pequena nos siltes e média a grande nos grosseiros.
- Plasticidade: elevada plasticidade nas argilas, com alguma plasticidade nos siltes e plasticidade nula nos grosseiros.
- Fenómenos de adsorção e absorção: frequentemente intensos nas argilas, alguns fenómenos de adsorção nos siltes e geralmente nulos a pequenos nas areias e cascalho.

De maneira a melhor visualizar a proporção das diferentes classes texturais que caracterizam os sedimentos é usual utilizarem-se representações triangulares. Existem várias representações deste tipo, definidas por diversos autores, que podem ser meramente descritivas ou vocacionadas para dar informações ambientais (hidrodinâmicas), de explorabilidade, etc.

Neste trabalho irá ser utilizada a classificação de Shepard (1954) que é uma classificação descritiva baseada nas razões entre classes texturais e nas nomenclaturas associadas, permitindo a distinção precisa entre os diferentes tipos de sedimento. Como o presente trabalho se refere ao estudo dos níveis argilosos como possível fonte de matéria prima para a produção cerâmica, a par do diagrama de Shepard, será apresentado o diagrama de Winkler (1954) que relaciona as fracções granulométricas $< 2 \mu\text{m}$, $2-20 \mu\text{m}$ e $> 20 \mu\text{m}$ com a adequação das matérias primas em função da sua aplicabilidade na indústria cerâmica, como tem sido usado em variados trabalhos desta índole (Dondi *et al.*, 1998; Gonçalves & Alves, 2005; Artigas *et al.*, 2005). Os vários domínios definidos em cada uma das classificações encontram-se representados na Fig IV.1.

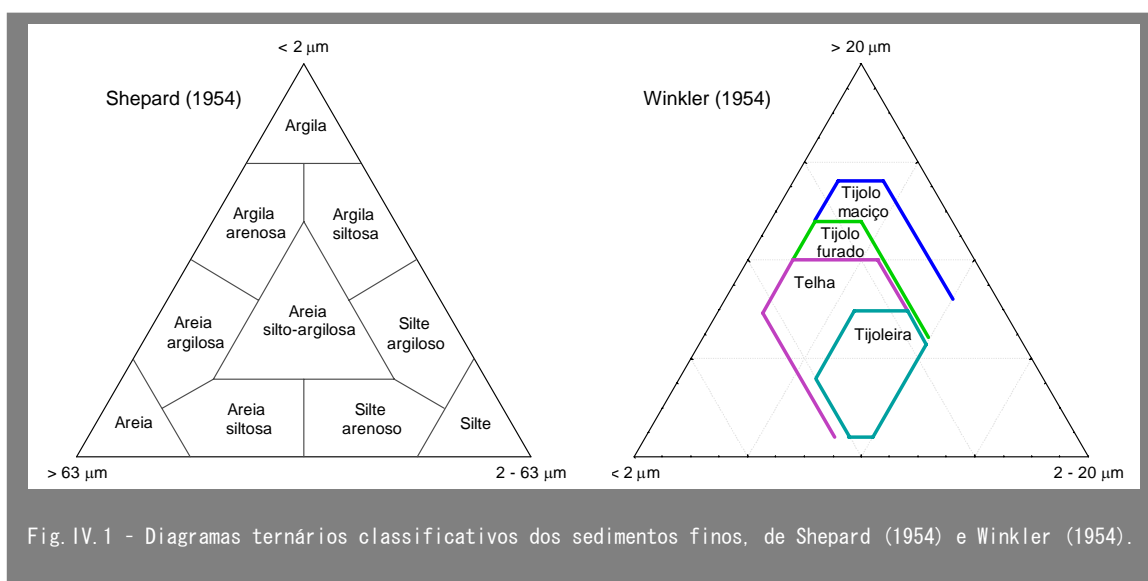


Fig. IV.1 - Diagramas ternários classificativos dos sedimentos finos, de Shepard (1954) e Winkler (1954).

Algumas variações ao diagrama de Winkler têm sido sugeridas por diversos autores de modo a que os campos definidos possam ser adequados às características da matéria prima em certos locais. Por exemplo, Dondi *et al.* (1998) constatou que o diagrama não é compatível com o fabrico destes produtos em Itália, propondo que nos vértices do diagrama ternário sejam consideradas as fracções $< 2 \mu\text{m}$, $2\text{--}10 \mu\text{m}$ e $>10 \mu\text{m}$.

O método empregue neste trabalho para análise granulométrica de finos foi a análise contínua por sedimentação a partir da atenuação de um feixe de raios X que atravessa a amostra em suspensão, determinando os valores acumulados do peso em função do tempo. Este método apresenta a vantagem de permitir conhecer a variação de distribuição granulométrica de forma contínua. Assim, a distribuição da fracção $< 63 \mu\text{m}$ de todas as amostras foi representada por curvas cumulativas, ou seja, curvas de frequências acumuladas em que cada ponto mediano de cada classe representa a soma das percentagens de todas as classes precedentes. Nesta representação obtém-se normalmente uma curva em S que pode ser mais vertical ou mais suavizada, consoante o sedimento é mais bem ou mal calibrado.

Juntamente com a curva granulométrica apresenta-se um quadro com os valores da mediana da dimensão das partículas do percentil 50 (D50), que corresponde ao diâmetro que divide a distribuição em duas metades com pesos iguais, uma constituída por partículas mais grosseiras e outra por partículas mais finas.

Em seguida apresentam-se as figuras com o resumo das características granulométricas das argilas do Algarve de diferentes idades. Os valores obtidos das diversas fracções granulométricas utilizados na construção dos diagramas ternários, constam do quadro apresentado em anexo (A-III). Os métodos utilizados na determinação destes valores foram descritos na secção III.2.1.2 e o grau de confiança destes resultados discutido no início desta secção, donde se depreende que a percentagem de erro associada seja relativamente grande. Por esse motivo, os resultados granulométricos apresentados no anexo A-III são dados em valores arredondados.

Em relação aos xistos argilizados do carbonífero (Fig. IV.2) verifica-se que, em geral, têm uma granulometria no domínio do silte argiloso, embora com alguma dispersão para o domínio da argila siltosa e areia silto-argilosa. Do ponto de vista da sua utilização na indústria cerâmica poderão ser aplicados no fabrico de peças mais finas como a tijoleira e a telha. Em algumas amostras predomina a fracção $2\text{--}20 \mu\text{m}$ ou $< 2 \mu\text{m}$, caindo fora dos campos estabelecidos por Winkler, o que poderá indicar que certos componentes de granulometria diferente deverão ser adicionados para o seu uso na indústria de construção pesada.

As curvas granulométricas da fracção fina permitem observar, com a excepção de duas amostras mais finas (Az1 e RP1), o predomínio da fracção $2\text{--}20 \mu\text{m}$, embora com valores medianos relativamente baixos, variáveis entre $2.4 \mu\text{m}$ e $5.2 \mu\text{m}$.

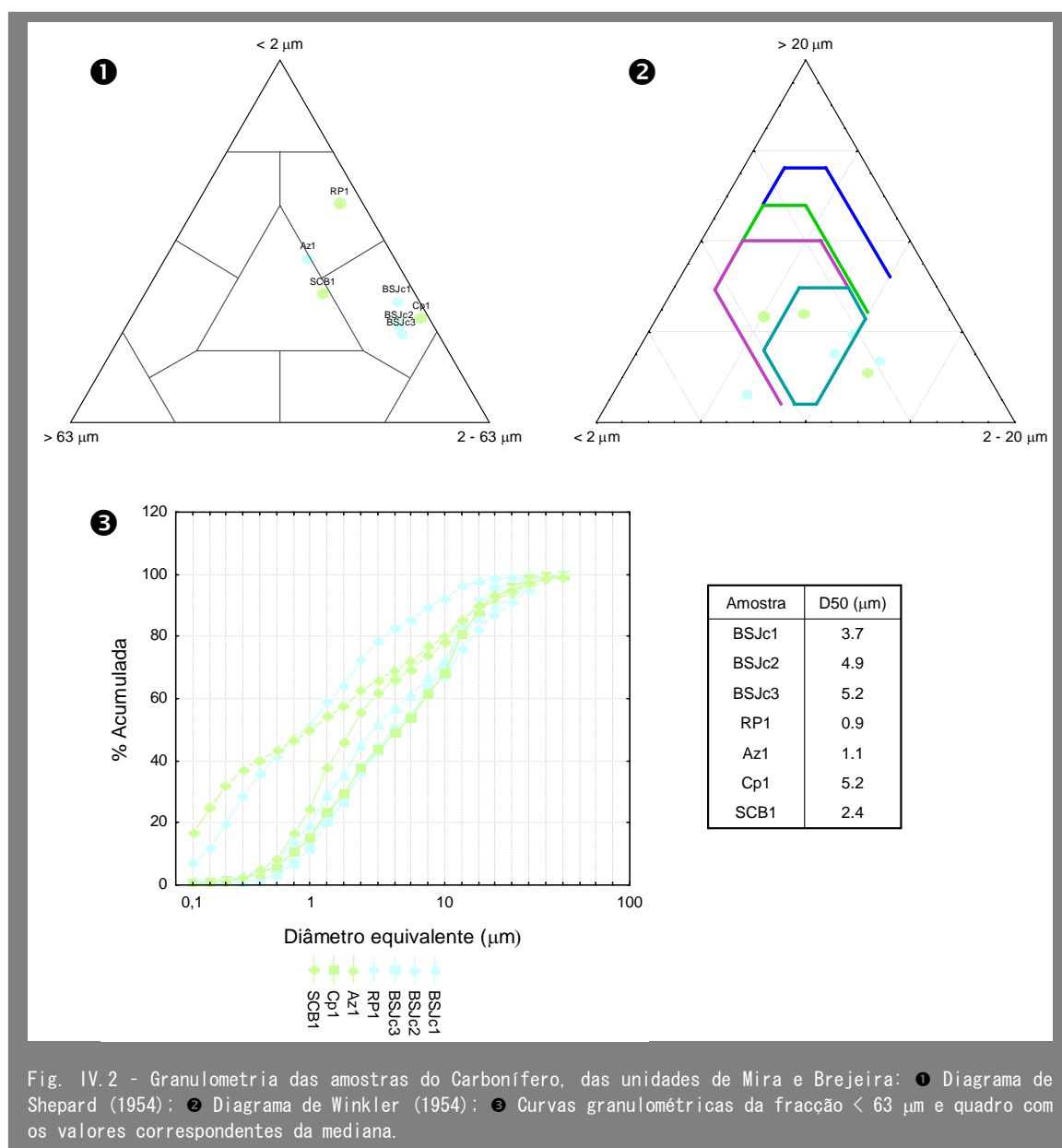


Fig. IV.2 - Granulometria das amostras do Carbonífero, das unidades de Mira e Brejeira: **1** Diagrama de Shepard (1954); **2** Diagrama de Winkler (1954); **3** Curvas granulométricas da fracção < 63 µm e quadro com os valores correspondentes da mediana.

Nas amostras triásicas da unidade de Arenitos de Silves, são apresentados o diagrama de Shepard e as curvas granulométricas para a totalidade de amostras recolhidas, englobando quer os níveis argilosos quer os níveis mais grosseiros, em geral mais abundantes na unidade. No diagrama de Winkler apenas se apresentam os níveis argilosos que podem potencialmente ser considerados como matérias primas (Fig. IV.3).

Os níveis mais grosseiros variam de siltes argilosos a areias, passando por areias silto-argilosas e areias siltosas. A granulometria mais grosseira deve-se essencialmente a maior percentagem na fracção > 63 µm, não correspondendo, com excepção de uma amostra (FS2), a fracções < 63 µm ricas em grosseiros. De facto a granularidade mediana ronda os 2 µm o que indica que cerca de 50 % da fracção fina é argila.

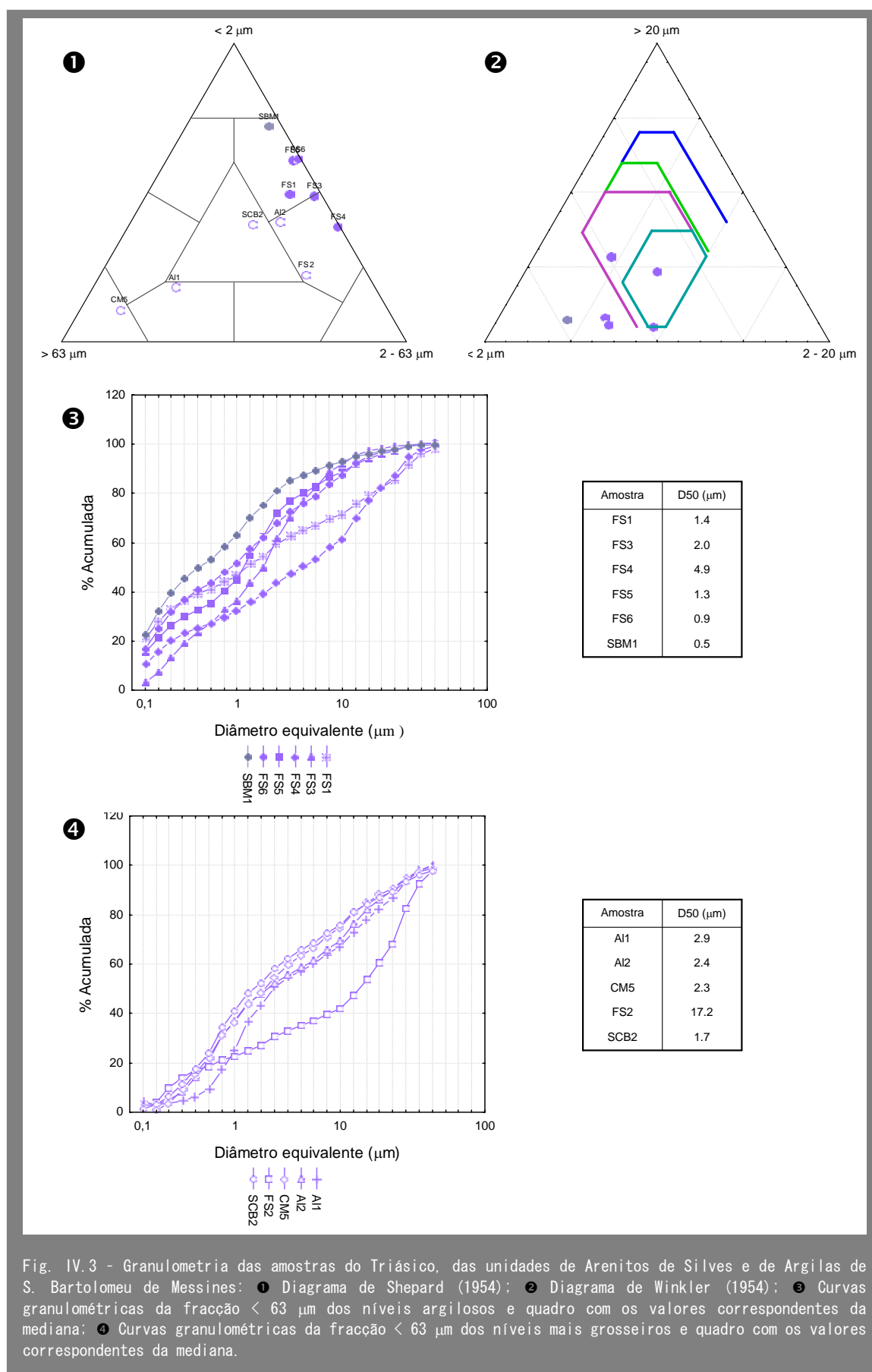


Fig. IV.3 - Granulometria das amostras do Triásico, das unidades de Arenitos de Silves e de Argilas de S. Bartolomeu de Messines: **1** Diagrama de Shepard (1954); **2** Diagrama de Winkler (1954); **3** Curvas granulométricas da fração < 63 μm dos níveis argilosos e quadro com os valores correspondentes da mediana; **4** Curvas granulométricas da fração < 63 μm dos níveis mais grosseiros e quadro com os valores correspondentes da mediana.

Apenas na amostra FS2 a mediana é de 17.2 μm embora, como indica o diagrama de Shepard, não seja uma amostra particularmente grosseira. Corresponde na realidade a uma bancada de siltito compacto muito comum nesta unidade, em que a agregação das partículas é conseguida mais à custa de cimento ferruginoso do que argiloso. A generalidade das outras amostras mais grosseiras correspondiam, no campo, a amostras grosseiras de cimento argiloso e portanto evidenciando algum comportamento plástico.

Relativamente aos níveis argilosos propriamente ditos encontram-se no campo das argilas siltosas e mais raramente de silte argiloso. Estas argilas podem ser aplicadas no fabrico de tijoleira ou telha, mas na generalidade são demasiado finas para qualquer utilização sem adição prévia de outros componentes mais grosseiros. As curvas granulométricas mostram tratar-se de sedimentos bastante finos, com dimensão mediana < 2 μm , variável de 0.5 μm a 2 μm . Exceptua-se a amostra FS4, classificada como silte argiloso, em que a mediana se aproxima dos 5 μm .

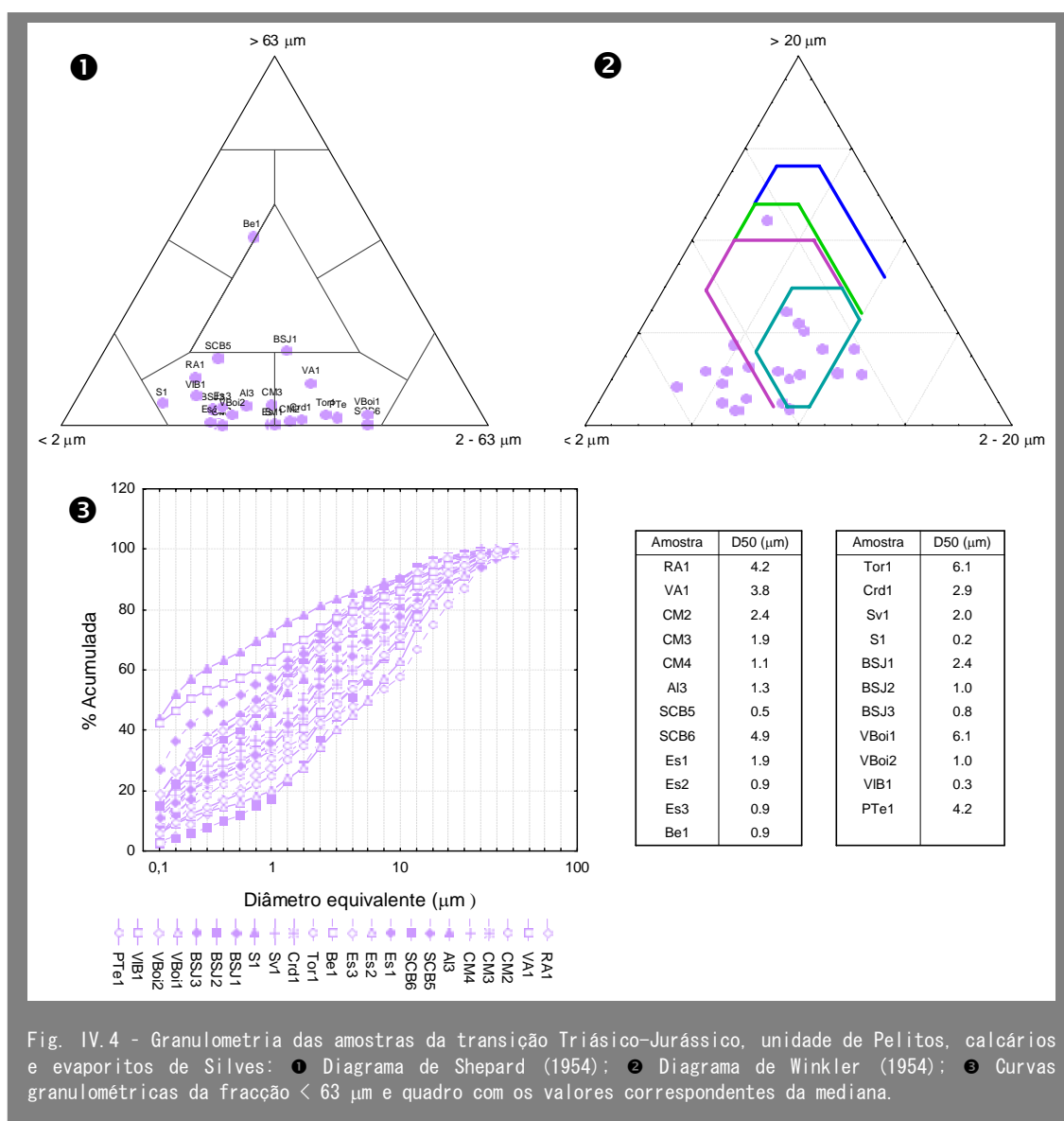


Fig. IV.4 - Granulometria das amostras da transição Triásico-Jurássico, unidade de Pelitos, calcários e evaporitos de Silves: ❶ Diagrama de Shepard (1954); ❷ Diagrama de Winkler (1954); ❸ Curvas granulométricas da fracção < 63 μm e quadro com os valores correspondentes da mediana.

A unidade de Pelitos, calcários e evaporitos de Silves da transição Triásico-Hetangiano (Fig. IV.4), com a excepção de uma amostra grosseira de areia argilosa, é essencialmente constituída por argilas siltosas e, em menor percentagem, por siltes argilosos.

O diagrama de Winkler indica a explorabilidade destas argilas para o fabrico de tijoleira, embora na realidade a maioria seja demasiado fina, com elevada proporção da fracção $< 2 \mu\text{m}$, para ser directamente utilizada. Em geral, deverá ser necessário adicionar outros elementos mais grosseiros, não plásticos, para aplicação em tijoleira ou outros produtos estruturais, consoante as percentagens adicionadas.

Apenas a amostra Bel possui características que permitem a sua utilização para tijolo furado mas, como se observa, sedimentos tão grosseiros nesta unidade são raros. A grande maioria só pode ser directamente utilizada para tijoleira ou a utilização para outros fins exige a adição de elementos mais grosseiros.

Em relação à granulometria da fracção $< 63 \mu\text{m}$ observa-se uma certa variação no valor da dimensão mediana, mas na grande maioria existe maior proporção de partículas da dimensão das argilas do que do silte. A dimensão mediana mais elevada é contudo relativamente baixa, na ordem dos $6 \mu\text{m}$.

As amostras do Complexo vulcano-sedimentar, do Hetangiano, são na maioria constituídas por cinzas vulcânicas e sedimentos argilosos o que explica o seu carácter geralmente muito fino com reduzida, por vezes quase nula, percentagem de fracção $> 63 \mu\text{m}$, encontrando-se no domínio das argilas siltosas ou siltes argilosos (Fig. IV.5). Apenas a amostra SC2 cai no domínio do silte arenoso uma vez que é constituída por elevada percentagem de lapili não excessivamente alterado, conservando a sua textura original.

Não se tratando de um grupo mineralogicamente homogéneo, dada a diversidade de litologias que podem constituir este complexo, também se observa heterogeneidade na distribuição granulométrica das partículas. Por exemplo, o diâmetro mediano varia de valores muito baixos, de apenas $0.8 \mu\text{m}$, até valores na ordem dos $10 \mu\text{m}$.

No diagrama de Winkler caem principalmente no domínio da tijoleira, mas também no tijolo maciço ou fora de qualquer campo definido por este autor.

As amostras analisadas provenientes do Jurássico médio e superior (Fig. IV.6) caem nos campos de argila, argila siltosa e silte argiloso. As amostras do barreiro de Telheiro (Te), na região de Estói, são sem dúvida as mais finas, únicas até agora que estão no campo das argilas e cuja fracção $> 63 \mu\text{m}$ é praticamente nula. Estas amostras são bastante mais finas que as restantes amostras (RS) da mesma unidade de Telheiro, recolhidas mais a Este, perto de Tavira. As amostras do Telheiro têm uma percentagem de partículas de dimensão $< 2 \mu\text{m}$ extremamente elevada ($> 80 \%$) o que faz com que caiam fora dos campos granulométricos definidos por Winkler (1954). A sua exploração para a indústria de construção pesada, como aconteceu em anos passados, exigiu certamente a

adição de outros materiais mais grosseiros. Outras amostras menos grosseiras caem nos campos de aplicabilidade para tijoleira e mais raramente telha.

A distribuição granulométrica da fracção $< 63 \mu\text{m}$ é variável mas a maioria das amostras apresenta mais de 50 % de partículas com dimensão inferior $1 \mu\text{m}$, sendo as mais finas as amostras Te, cujo diâmetro mediano varia somente de $0.2 \mu\text{m}$ a $0.6 \mu\text{m}$.

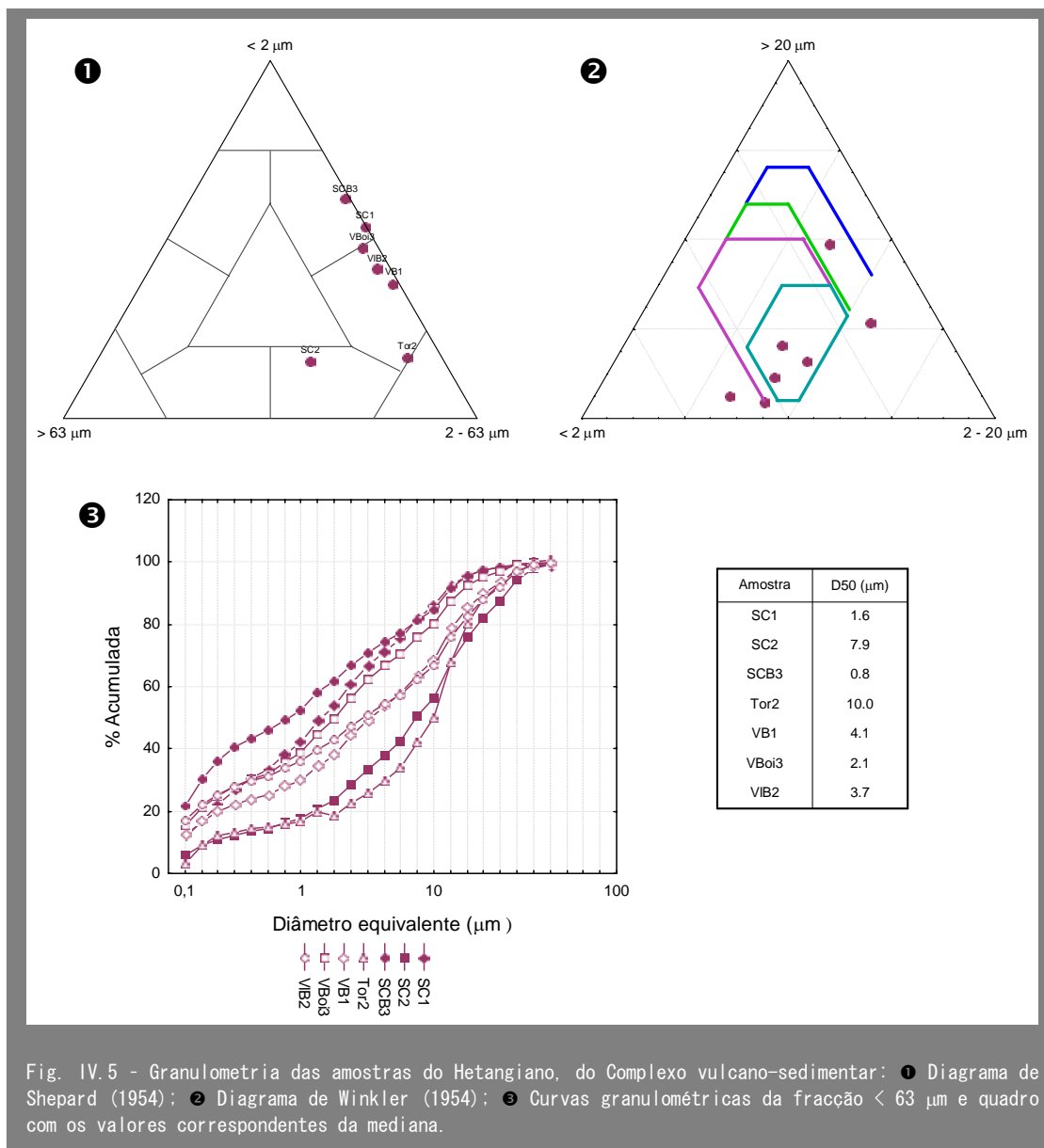


Fig. IV.5 - Granulometria das amostras do Hetangiano, do Complexo vulcano-sedimentar: ❶ Diagrama de Shepard (1954); ❷ Diagrama de Winkler (1954); ❸ Curvas granulométricas da fracção $< 63 \mu\text{m}$ e quadro com os valores correspondentes da mediana.

Para melhor observação do diagrama de Shepard, dividiu-se o conjunto de amostras Cretácicas em dois diagramas, o primeiro englobando apenas as amostras detríticas da Formação de Sobral e o segundo contendo as restantes, pertencentes quer à unidade detrítica de fácies *wealdien*, quer às unidades margosas das Formações de Luz e de Porto de Mós (Fig. IV.7). Em relação à Formação de Sobral, a grande maioria das amostras

corresponde a siltes argilosos e argilas siltosas, embora sejam também frequentes amostras do domínio das areias silto-argilosas. Duas amostras (Va5 e Va6) estão no domínio das areias, sem comportamento plástico, pelo que foram eliminadas na elaboração do diagrama de Winkler.

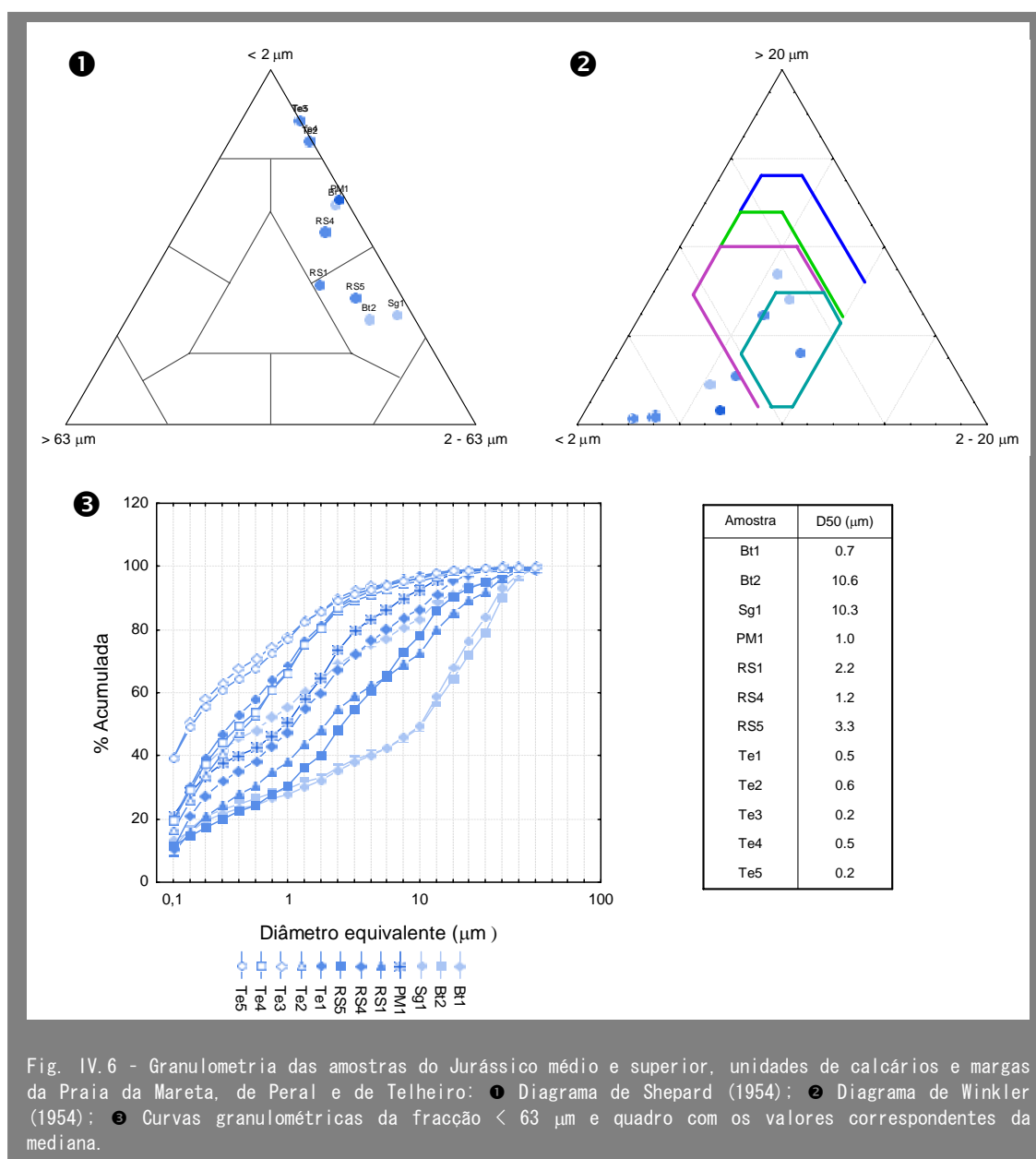
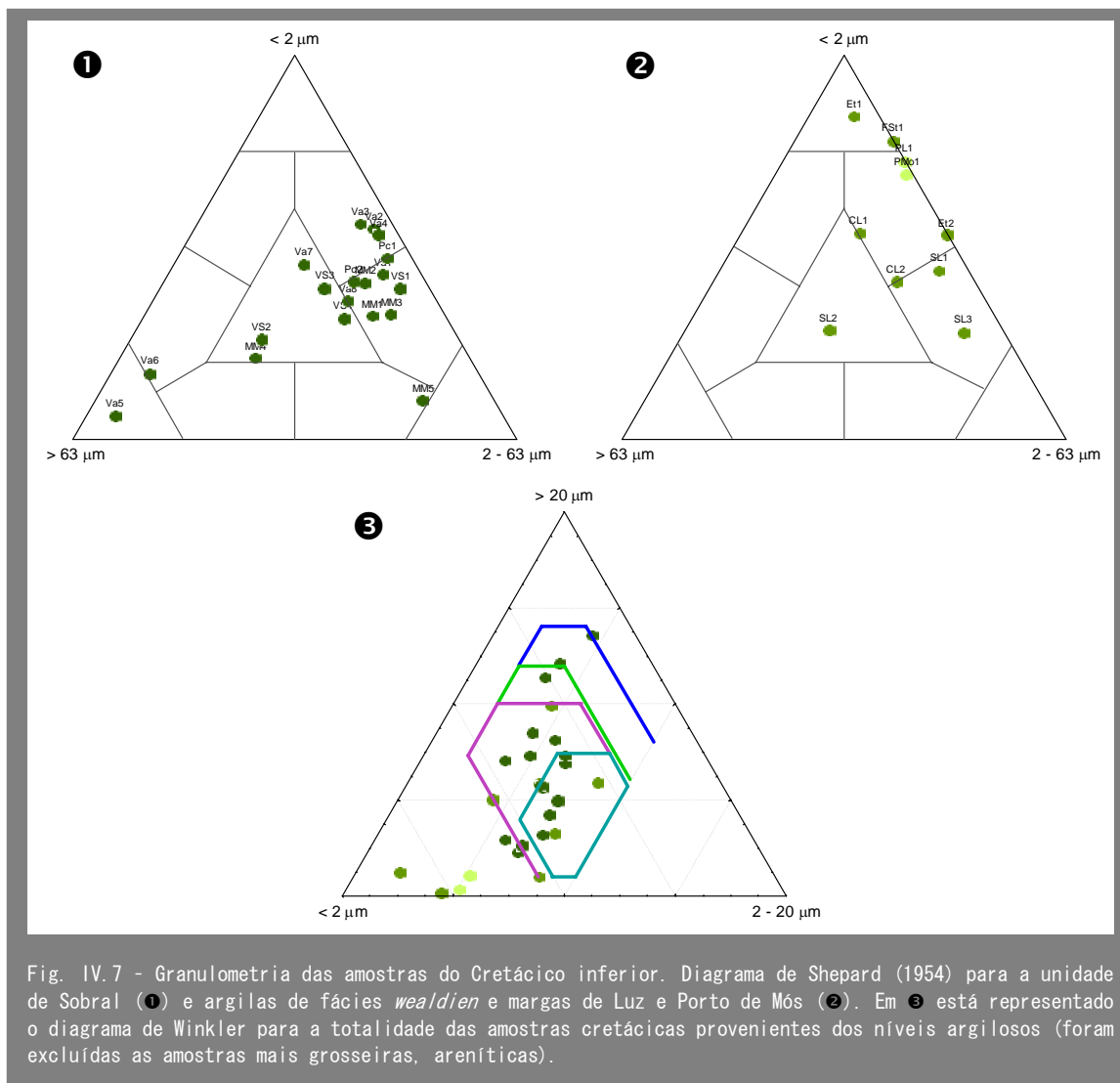


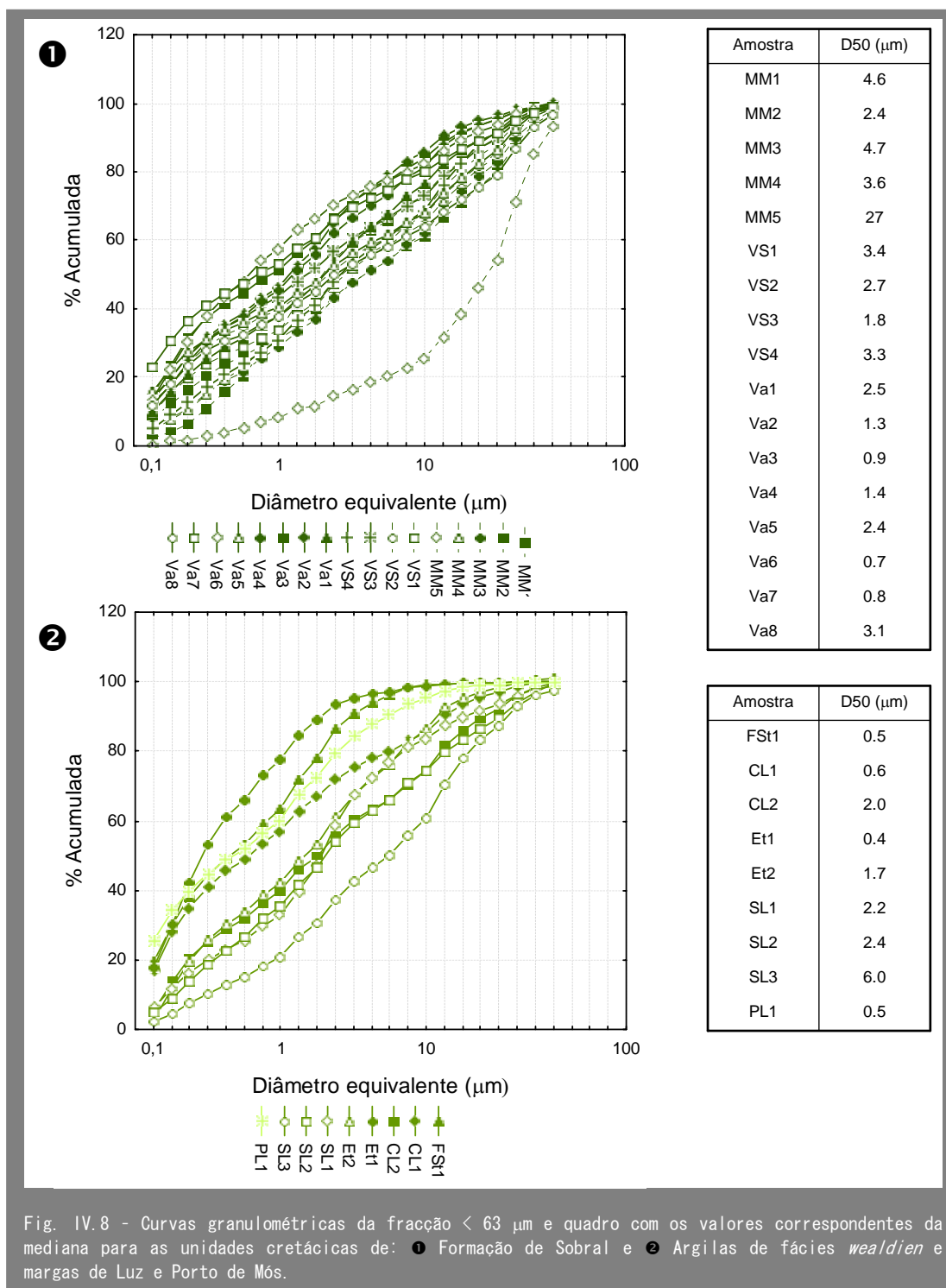
Fig. IV.6 - Granulometria das amostras do Jurássico médio e superior, unidades de calcários e margas da Praia da Mareta, de Peral e de Telheiro: ❶ Diagrama de Shepard (1954); ❷ Diagrama de Winkler (1954); ❸ Curvas granulométricas da fracção < 63 µm e quadro com os valores correspondentes da mediana.

Em relação às restantes amostras cretácicas verifica-se também dispersão desde termos muito finos, no domínio das argilas, até areias silto-argilosas, estando contudo, a maioria situada nos campos da argila siltosa ou silte argiloso. A dispersão é essencialmente observada nas amostras da unidade clástica, enquanto as margas são finas (argilas siltosas) com muito reduzida percentagem da fracção > 63 µm.



Com excepção das margas e de uma amostra não carbonatada (Et2) mas com mais de 80 % de fracção $< 2 \mu\text{m}$, as restantes amostras estão inseridas nos diversos campos estabelecidos por Winkler, predominando grandemente a aplicabilidade destas argilas para o fabrico de telha e tijoleira, mas é possível encontrar amostras com percentagem de partículas de dimensão $> 20 \mu\text{m}$ suficientemente grande para a sua aplicação em tijolo furado e tijolo maciço.

Considerando as curvas granulométricas da fracção $< 63 \mu\text{m}$ (Fig. IV.8), verifica-se uma curva relativamente semelhante para a generalidade das amostras da Formação de Sobral, com valores de diâmetro mediano variáveis entre $0.7 \mu\text{m}$ e $4.7 \mu\text{m}$. Exceptua-se uma amostra (MM5) com características diferentes por ser muito pouco argilosa. No diagrama de Shepard cai no domínio do silte arenoso e na curva da fracção $< 63 \mu\text{m}$ apresenta uma dimensão mediana de $27.3 \mu\text{m}$, indicando predomínio da fracção $> 20 \mu\text{m}$.



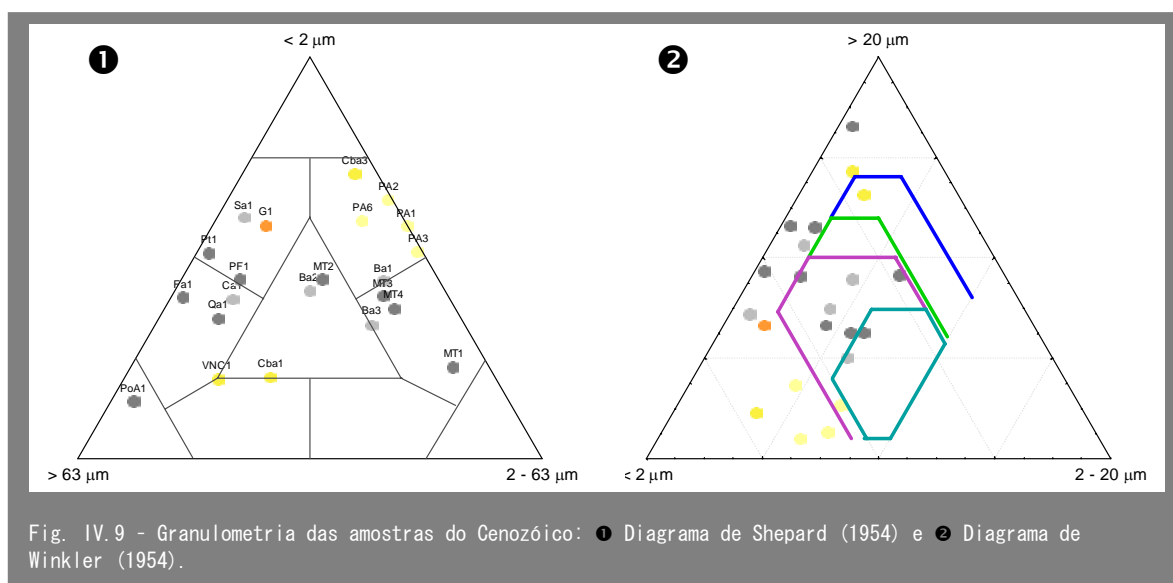
As amostras de fácies *wealdien* apresentam um padrão de curvas granulométricas mais variável, embora o diâmetro mediano tenha uma gama de valores aproximada da encontrada na Formação de Sobral, variável de 0.5 µm a 6.0 µm, embora a maioria tenha uma dimensão inferior a 2.5 µm.

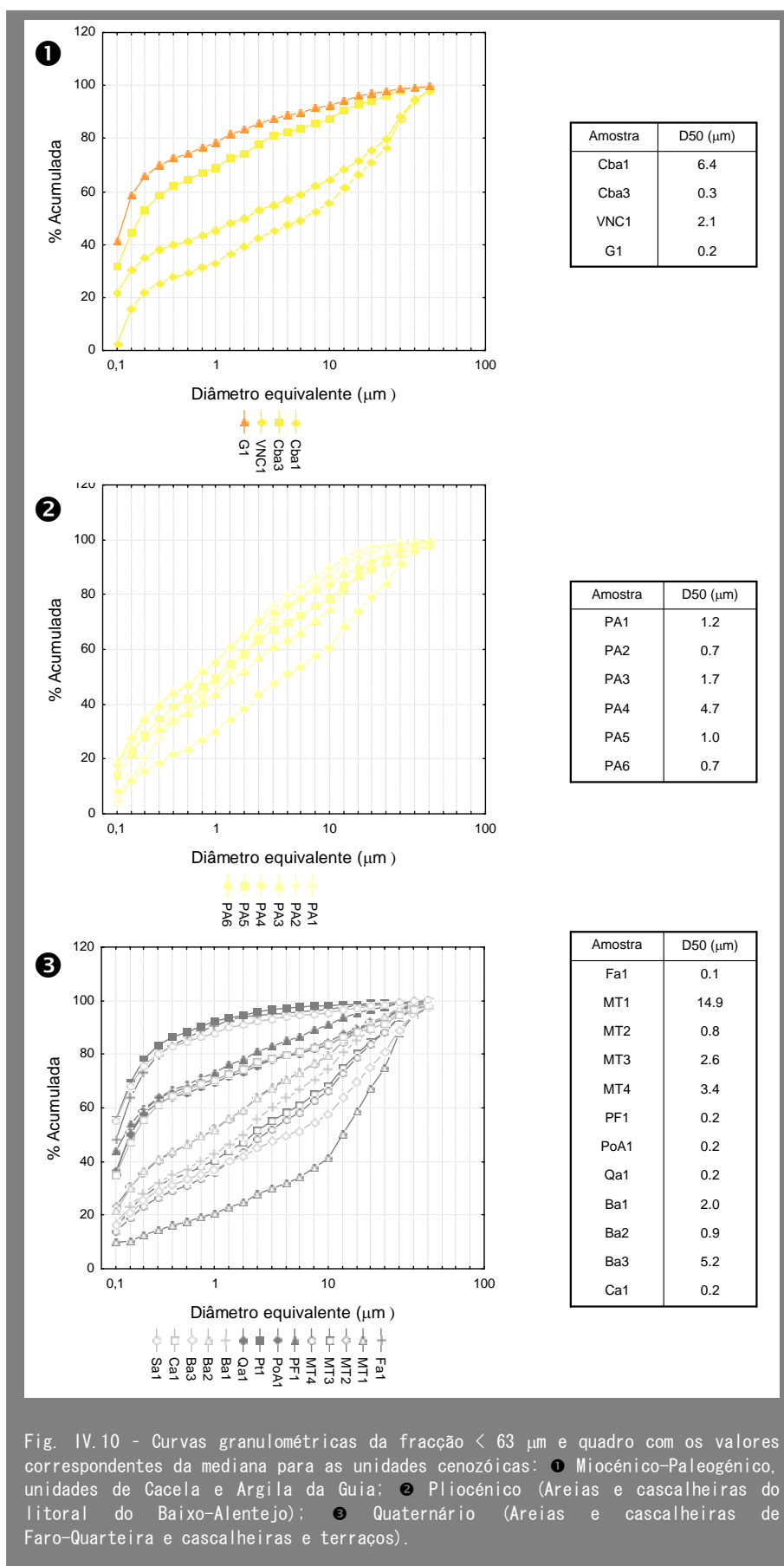
Relativamente às amostras do Cenozóico observa-se grande dispersão na distribuição das classes granulométricas. Apenas as amostras do Pliocénico, do barreiro de Ponto Alto (PA), da região de Aljezur, apresentam uniformidade das suas características. Correspondem a argilas siltosas geralmente com elevada percentagem da fracção $< 2 \mu\text{m}$ ($0.7 < D_{50} < 1.7$, com excepção da amostra PA4 que não pertence a um nível argiloso). No diagrama de Winkler estas amostras praticamente estão fora dos campos de aplicabilidade definidos, por serem demasiado finas.

Em relação quer às amostras do Miocénico, quer do Quaternário, a dispersão é muito grande, abrangendo os campos de argila siltosa, argila arenosa, silte argiloso, areia argilosa, areia silto-argilosa e areia.

Como neste trabalho se pretendia caracterizar as várias unidades em diversos pontos do Algarve, muitas das amostras aqui apresentadas foram recolhidas em afloramento, nos níveis mais finos encontrados mas que, na realidade, eram em geral, relativamente grosseiros embora com carácter plástico como mostra a elevada percentagem de partículas com dimensão $< 2 \mu\text{m}$, dada pela generalidade dos valores baixos da mediana. Dois grupos de amostras, Ba e MT, foram colhidas em barreiros, onde supostamente os níveis mais argilosos predominam sobre os níveis de cascalheiras típicos destas unidades quaternárias. Como se observa no diagrama de Shepard, estes níveis argilosos correspondem em geral a siltes argilosos que caem no campo de aplicação para telha, no diagrama de Winkler.

Assim, embora as amostras recolhidas sejam demasiado pobres em fracção $2-20 \mu\text{m}$, as unidades quaternárias, nas regiões mais ricas em argila, podem constituir bons depósitos de matéria prima para a indústria de construção pesada. Podem igualmente ser bons materiais para juntar às matérias primas mais finas como as da unidade de Pelitos de Silves ou unidades margosas do Jurássico e Cretácico, de modo a torná-las mais grosseiras e ricas em elementos não plásticos necessários para o seu óptimo manuseamento.





IV. 2 MINERALOGIA

As definições de argila e de minerais argilosos, apesar do enorme progresso observado nos últimos anos, permanecem matéria de alguma controvérsia, como é posto em evidência na compilação apresentada por Gomes (2007) na reunião científica EUROLAY2007, em Aveiro, em Julho de 2007.

Nos anos recentes, os Comitês de Nomenclatura da AIPEA (*Joint Nomenclature Committees of the Association Internationale pour L' Étude des Argiles*) e CMS (*Clay Minerals Society*) têm procurado unificar os critérios básicos usados para definir argila e mineral argiloso. O mais recente relatório desta comissão (Guggenheim *et al.*, 2006) define o termo “argila” como um material de ocorrência natural primariamente composto por minerais finamente granulares, sendo geralmente plástico com conteúdos de água apropriados e endurecendo quando é seco ou aquecido. Embora as argilas contenham filossilicatos, podem igualmente conter outros minerais capazes de conferir plasticidade e dureza quando secos ou aquecidos. Outras fases associadas às argilas podem incluir materiais não plásticos, bem como matéria orgânica.

De acordo com esta definição o termo “minerais argilosos” engloba não só os filossilicatos, mas também certos não-filossilicatos desde que exibam plasticidade e que endureçam após secagem e cozedura.

O conceito de “material argiloso” definido por Gomes (2002) será igualmente aplicado neste estudo, uma vez que existem materiais analisados que não são maioritariamente constituídos por filossilicatos. De acordo com o autor, “material argiloso” corresponde àqueles materiais geológicos, como os xistos argilosos, as margas e alguns tipos de solo, que podem conter quantidades significativas de componente argilosa e que, embora não exibam plasticidade no seu estado natural, podem ser usados como matérias primas de cerâmicas depois de finamente moídas.

Desta forma, a secção que agora se inicia sobre a mineralogia das argilas como matérias primas, refere-se não só às argilas propriamente ditas, de acordo com a definição anterior, mas também se estende a todos os materiais argilosos que podem ser usados no fabrico de certos materiais cerâmicos.

A nomenclatura dos minerais argilosos tem igualmente sofrido modificações ao longo do tempo de que o exemplo mais relevante é o da illite. O termo foi utilizado durante muito tempo para designar minerais com $d(001) = 10 \text{ \AA}$ sem evidência significativa de características expansivas. Meunier & Velde (2004) redefiniram illite como sendo uma mica pobre em potássio capaz de sofrer crescimento cristalino. Recentemente Guggenheim *et al.* (2006) consideram illite como um filossilicato de estrutura planar que pertence ao grupo das micas deficientes em componentes intercalados, com catiões mono ou divalentes não hidratados e de carácter exclusivamente trioctaédrico.

O termo ilite aplicado neste trabalho é usado como nome colectivo para designar todos os minerais não expansivos com pico principal a 10 Å, conforme inicialmente definido por Gaudette *et al.* (1964) e usado no trabalho de Thorez (1976) sobre a identificação prática dos minerais argilosos, utilizado como guia-base neste trabalho. As ilites correspondem a minerais autigénicos finamente granulares que ocorrem em argilas e possuem menor conteúdo em potássio e maior em água do que as micas normais, e com menor carga na estrutura cristalina do que a que é encontrada nas verdadeiras micas. No entanto, nesta designação de ilite engloba-se quer as de estrutura dioctaédrica quer trioctaédrica, não estando o termo ilite restringido aos minerais trioctaédricos como é recentemente sugerido no trabalho de Guggenheim *et al.* (2006).

Nesta secção irão ser apresentados os resultados obtidos por difracção de raios X referentes à caracterização mineralógica dos materiais argilosos recolhidos ao longo do trabalho de campo efectuado no Algarve.

Como suporte à apresentação, para cada conjunto de amostras de determinada idade, foram elaborados dois gráficos, dispostos lado a lado, que apresentam os resultados da mineralogia de rocha total e da fracção < 2 µm. Neste último caso, a semiquantificação dirigiu-se apenas aos minerais argilosos principais, incluindo-se numa coluna à parte aqueles que ocorrem em quantidades traço, bem como todo o grupo de minerais interstratificados. Embora em alguns casos estes não sejam vestigiais, a sua semiquantificação não foi tentada por dificuldades devidas à sobreposição por picos de outros minerais mais abundantes, ao desconhecimento da percentagem de contribuição de cada um para o interstratificado e da regularidade da sua distribuição, que impedem a atribuição de um poder reflector mais preciso.

Quadro IV.1 - Abreviaturas usadas para designar os diferentes minerais, quer na análise da mineralogia de rocha total, quer da fracção < 2 µm.

ROCHA TOTAL	FRACÇÃO < 2 µm
Anat - anatase	C - caulinite
Anid - anidrite	Cl - clorite
Ank - ankerite	E - esmectite
Cal - calcite	I - ilite
Dol - dolomite	Int - interstratificado
Ges - gesso	Pa - paligorsquite
Goe - goetite	Sp - sepiolite
Hem - hematite	V - vermiculite
Fil - filossilicatos	Cl-E - interstratificado irregular clorite-esmectite
FK - feldspato K	Cl-I - interstratificado irregular clorite-ilite
Op - opala	Cl-V - interstratificado irregular clorite-vermiculite
Pl - plagioclase	Co - corrensite (int. regular clorite-esmectite)
Pr - pirite	I-E - interstratificado irregular ilite-esmectite
Qz - quartzo	I-V - interstratificado irregular ilite-vermiculite
Rt - rútilo	

No intuito de facilitar a leitura rápida das associações mineralógicas das diversas unidades litológicas, os resultados são apresentados em gráficos de barras com as percentagens de cada um dos minerais existentes, cuja designação se apresenta na forma abreviada. No Quadro IV.1 apresenta-se a correspondência entre os minerais e as abreviaturas utilizadas.

Sempre que se pretender confrontar os gráficos apresentados com as respectivas semiquantificações percentuais, poder-se-á fazê-lo através da consulta dos quadros em anexo (A-II). No entanto, deve-se ter em atenção que existe um erro considerável associado a este método.

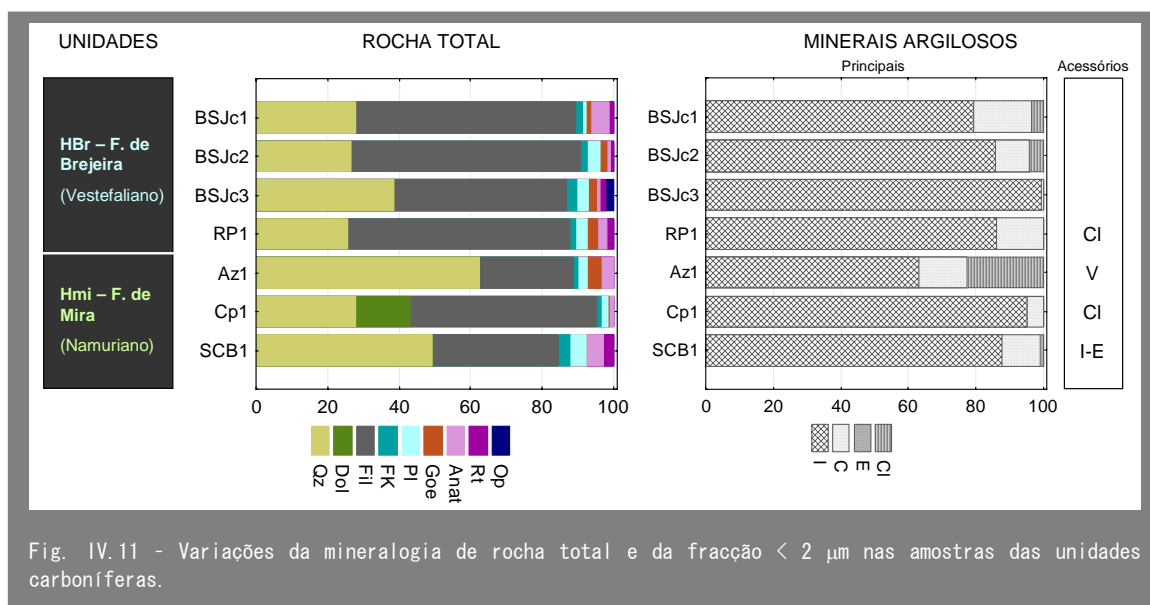
Segue-se o estudo da mineralogia das argilas de acordo com a idade das formações geológicas a que pertencem.

IV. 2. 1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

IV. 2. 1. 1 CARBONÍFERO

As amostras do soco carbonífero, sobre o qual assenta a Bacia Algarvia, foram colhidas nas imediações desta e provêm das duas unidades (Formação de Brejeira e Formação de Mira) que a caracterizam, ambas pertencentes ao Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo.

A mineralogia global é essencialmente constituída por filossilicatos e quartzo, contendo como acessórios ubíquos os feldspatos (plagioclase e feldspato K) e os óxidos de Ti (anatase e rútilo), estando ainda presente a goetite em quase todas as amostras. Apenas num exemplar foi observada a ocorrência de opala e de dolomite (Fig. IV.11).



Trata-se de argilas residuais que resultaram de processos de transformação dos xistos e dos grauvaques, as principais litologias que caracterizam as unidades carboníferas. Evidências de campo mostram que os espécimes que se encontravam com aspecto mais argilizado, perdendo mesmo, por vezes, o carácter xistento, são os que se observa conterem maior razão entre filossilicatos e quartzo, todos provenientes de barreiros. De facto, as amostras mais pobres em filossilicatos são as colhidas em pequenos níveis mais argilosos de afloramentos (Az1 e SCB1) e a BSJc3 que, embora proveniente do mesmo barreiro que BSJc1 e BSJc2, foi colhida numa zona bastante menos argilizada.

Em termos de minerais argilosos observa-se clara predominância da ilite, geralmente acompanhada por caulinite e por clorite, em proporções que não ultrapassam os 40 % e que usualmente, estão abaixo de cerca de 20 %. Apenas numa amostra foi identificada uma pequena quantidade de esmectite e de um interstratificado ilite-esmectite.

As ilites, todas pertencentes ao politipo 2M, apresentam cristalinidade elevada ($0.28 < IK < 0.50$) e composição no domínio das muscovites, para as amostras mais antigas (Formação de Mira) e nos domínios da fengite e muscovite nas amostras da Formação de Brejeira, caracterizando-se na generalidade por elevadas proporções de Al na sua composição (Fig. IV.12). Além disso, as ilites das amostras da Formação de Mira possuem razões $I(001)/I(002) < 2$ o que, de acordo com White (1962), é indicativo de ilites ricas em Mg, enquanto para ilites ricas em Fe essa razão deverá ser superior a 3, o que apenas se verifica para uma amostra da Formação de Brejeira.

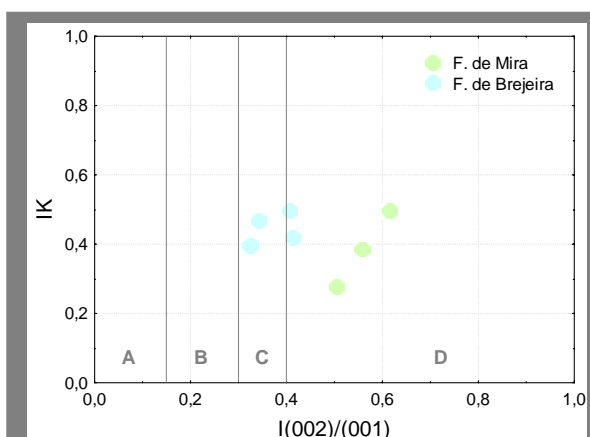
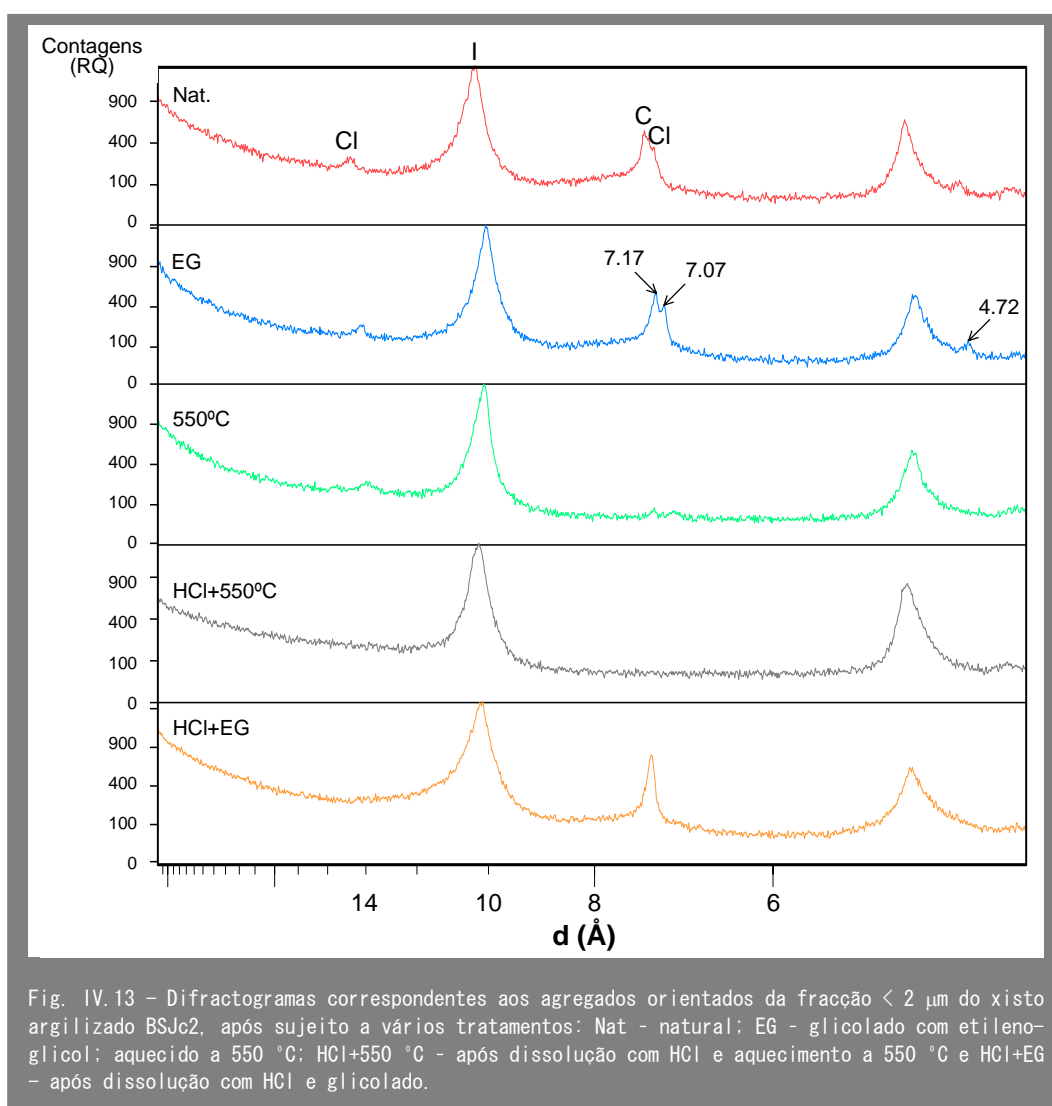


Fig. IV.12 - Índice de Kübler (IK) versus razão $I(002)/I(001)$ das ilites do Carbonífero. De acordo com Esquevin (1969): A - biotite; B - biotite + muscovite; C - fengite e D - muscovite.

Nos DRX onde a clorite era mais abundante e foi possível observar o seu carácter di- ou trioctaédrico, apenas se constatou a presença de clorites trioctaédricas ricas em ferro, sendo que a predominância na posição octaédrica do catião divalente Fe^{2+} , de acordo com as recomendações de Guggenheim *et al.* (2006), conduz à designação de chamosites. O carácter enriquecido em ferro das clorites pode claramente ser observado na sucessão de DRX após diferentes tratamentos da amostra BSJc2 (Fig. IV.13). A dissolução com HCl e aquecimento seguinte levou ao desaparecimento dos picos a 14 Å e a 7 Å indicando não só o desaparecimento da caulinite, mas também da clorite, o que não acontecia com aquecimento apenas a 500 °C. O tratamento HCl+EG indica claramente a presença da caulinite permitindo a sua semiquantificação, pois já não há a

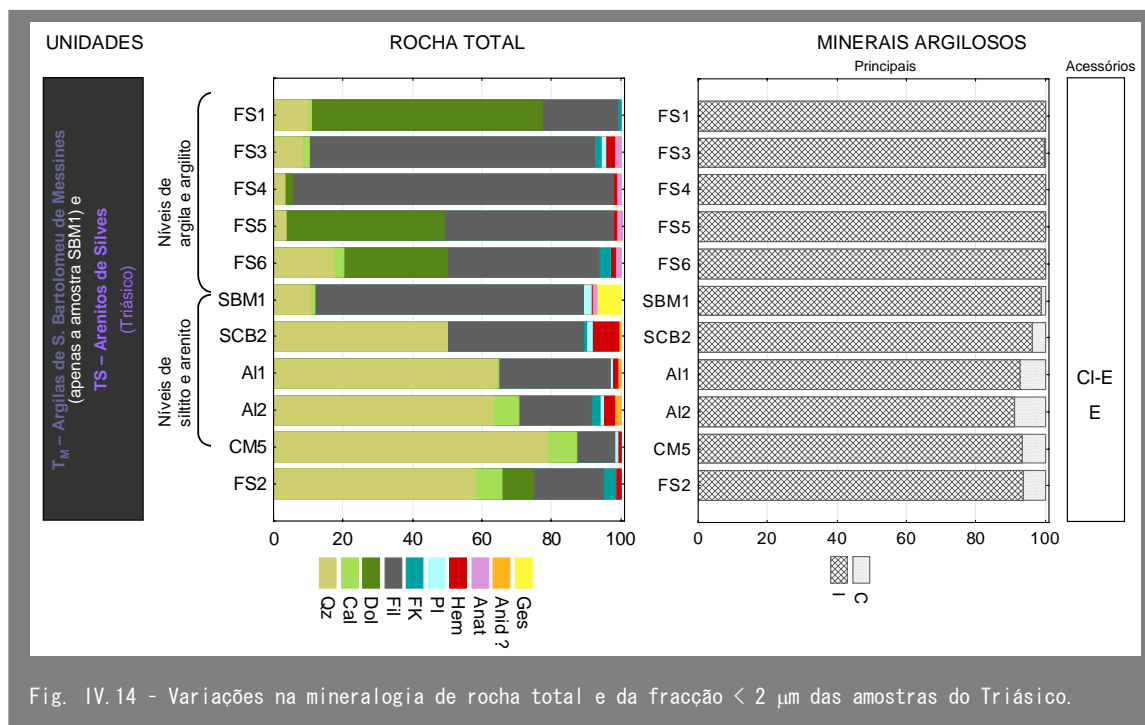
interferência da clorite. De facto, já no DRX natural é possível assegurar a presença de ambos os minerais uma vez que estão representadas outras reflexões da clorite, como $d(002) = 7.07 \text{ \AA}$ e $d(003) = 4.72 \text{ \AA}$. A clara distinção, neste exemplar, entre as reflexões $d(001) = 7.17 \text{ \AA}$ da caulinite e $d(002) = 7.07 \text{ \AA}$ da clorite permite constatar maior intensidade nas reflexões pares da clorite em relação às ímpares, o que é sinal indicativo do seu carácter rico em ferro (veja-se Moore & Reynolds, 1997).



IV. 2. 1. 2 TRIÁSICO

Os primeiros sedimentos da Bacia Algarvia, do Triásico superior, são detríticos de granulometria muito variável, desde níveis conglomeráticos a níveis argilosos. Os argilosos são geralmente leitos relativamente estreitos, intercalados em bancadas mais espessas e compactas de siltitos e de arenitos finos. Na Fig. IV.14 apresenta-se a

mineralogia de rocha total e da fracção < 2 μm , quer dos níveis mais grosseiros, quer dos mais ricos em argila. A descrição das amostras poderá ser consultada no anexo A-I.

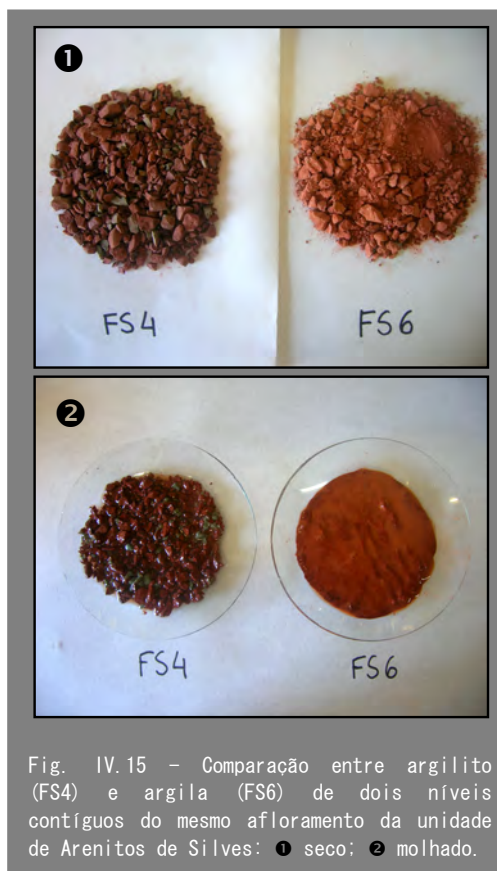


Relativamente aos níveis mais finos foram observados no campo dois aspectos diferentes que se encontram reproduzidos nas fotos da Fig. IV.15:

1) Argilito avermelhado com laivos esverdeados, de aspecto muito fracturado e de difícil dissolução em água (amostra FS4).

2) Argila mais rosada, menos compacta e de fácil e rápida dissolução em água (amostra FS6).

Em termos de mineralogia de rocha total observa-se que os níveis de argilito (FS3, FS4, SBM1) possuem enorme riqueza em filossilicatos (> 80 %), tendo como acessórios o quartzo, os carbonatos (calcite ou dolomite), a hematite, a anatase e os feldspatos. De todas as amostras analisadas, apenas na SBM1 foram detectadas quantidades significativas de gesso, como já anteriormente referido aquando da descrição dos materiais amostrados (secção III.1), e



evidenciado na Fig. III.7. Trata-se de uma amostra com cristais de gesso visíveis a olho nu, proveniente do nível argiloso que marca, no Algarve central, a passagem dos terrenos carboníferos às unidades detríticas triásicas. Na carta Geológica da Região do Algarve este nível é apontado como sendo do Triásico médio ou inferior e designado por Argilas de S. Bartolomeu de Messines.

Os níveis de argila propriamente dita (amostras FS1, FS5 e FS6) distinguem-se dos de argilito pelo facto de parte da percentagem de filossilicatos ter sido substituída por dolomite. O caso da amostra FS1 corresponde mesmo a um material esbranquiçado maioritariamente constituído por dolomite (veja-se Fig. III.6).

Nos níveis mais grosseiros, siltíticos, areníticos e até mesmo conglomeráticos, a mineralogia é semelhante, mas com óbvio enriquecimento na proporção de quartzo. Como acessórios, para além dos já referidos, parece ocorrer anidrite, embora a sua identificação seja sempre dúbia devido à reduzida percentagem e à ausência de outros picos para além do principal a 3.49 Å.

Em relação à fracção < 2 µm, observa-se que a mineralogia das argilas é muito simples, sendo quase exclusivamente constituída por ilite, ocorrendo apenas nos níveis mais grosseiros caulinite como mineral acessório. As ilites pertencem ao politipo 2M, têm boa cristalinidade ($0.44 < IK < 0.67$) e apresentam, em geral, uma composição mais ferromagnésiana do que as encontradas nos terrenos carboníferos (Fig. IV.16). Com excepção da amostra que se encontra no campo da muscovite, as restantes possuem valores da razão $I(001)/I(002)$ situados entre 3.9 e 6.8, indicando tratar-se de ilites ricas em Fe em detrimento de Mg em ocupação octaédrica.

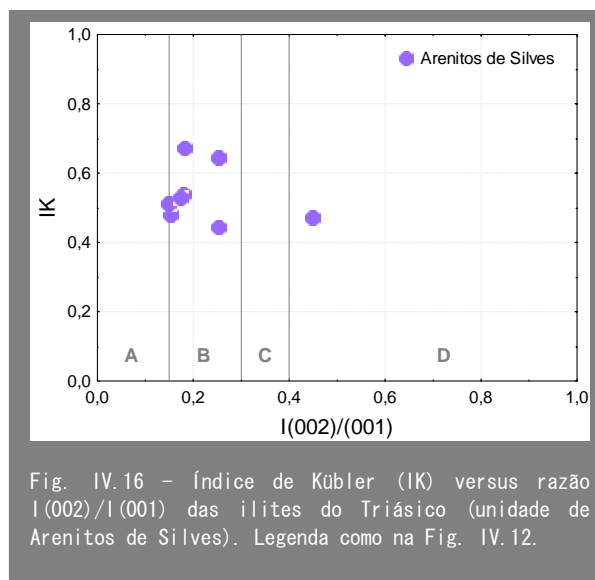


Fig. IV.16 – Índice de Kübler (IK) versus razão $I(002)/I(001)$ das ilites do Triásico (unidade de Arenitos de Silves). Legenda como na Fig. IV.12.

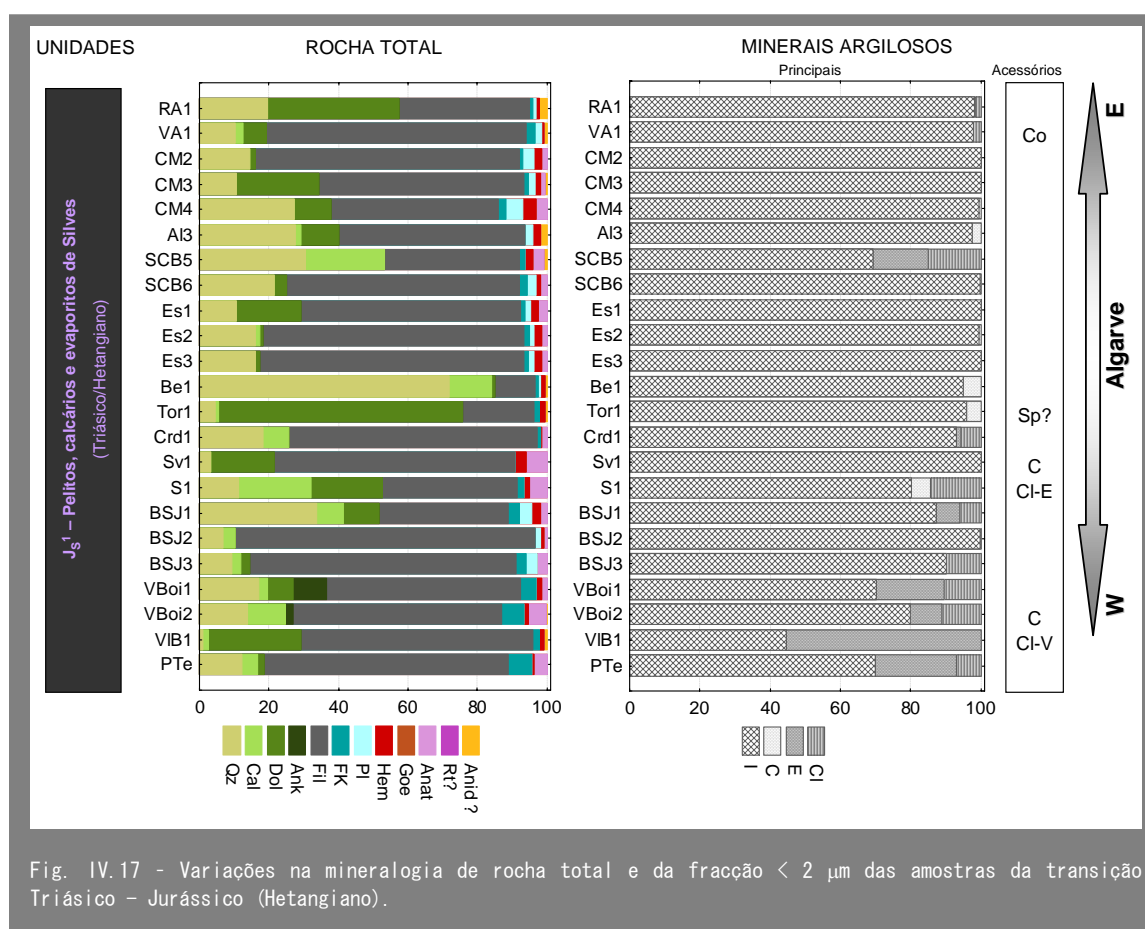
IV.2.1.3 TRIÁSICO – JURÁSSICO (HETANGIANO)

A unidade de pelitos vermelhos que forma uma faixa contínua de uma ponta à outra do Algarve e onde se localizam as mais numerosas explorações de barro vermelho, caracteriza-se essencialmente por abundantes filossilicatos, quartzo e carbonatos (Fig. IV.17). A percentagem de quartzo é variável sugerindo diferenças granulométricas nestes níveis argilosos que puderam ser constatadas directamente no campo, variando desde argilas muito finas a argilas siltosas com grãos de quartzo identificáveis a olho nu.

Os carbonatos ocorrem invariavelmente em todas as amostras embora em percentagens muito variáveis, desde simples acessório até componente principal. Observou-se maior presença da dolomite em relação à calcite, podendo existir individualmente ou em conjunto numa mesma amostra. Apenas em duas amostras do Algarve Ocidental, na região de Vila do Bispo (VBoi1 e VBoi2), foi identificado outro carbonato que não os dois referidos, designadamente a ankerite. Mais uma vez parece estar associada maior percentagem de carbonatos aos níveis de argila, bem como maior percentagem de filossilicatos aos argilitos de aspecto fracturado.

Como minerais acessórios ocorre o mesmo grupo que foi identificado na série detrítica do Triásico, sendo constante a presença de feldspatos (feldspato K e plagioclase) e de hematite. Ocorre ainda anatase e/ou anidrite, sendo por vezes a sua distinção algo difícil devido à proximidade dos picos principais e quase ausência de picos secundários. A identificação da anatase foi efectuada com segurança quando se observava o pico secundário a 1.89 Å, mas, na ausência deste e quando o pico principal se situava a 3.49–3.50 Å, optou-se pela anidrite. Não sendo mutuamente exclusivos, a sua identificação simultânea é difícil, tendo sido possível apenas nas amostras CM3 e SCB5.

Não existem variações significativas na mineralogia de rocha total de E a W do Algarve, para além da presença de ankerite a W.



Em termos de minerais argilosos, a ilite continua a ser o predominante e, nalguns casos, é o único existente, principalmente no sector leste da Bacia Algarvia. Contudo, sobretudo no bordo oeste, começa a ser frequente a presença de esmectite e clorite, chegando a percentagem de esmectite a ser superior à da ilite na amostra VIB1. A caulinite ocorre ocasionalmente de forma vestigial.

Observa-se raramente interstratificados irregulares com clorite e, numa amostra (VA1), a ocorrência de interstratificado regular de clorite-esmectite (corrensite trioctaédrica de baixa carga) (Fig. IV.18).

Quantidades reduzidas e má cristalinidade dos picos de difracção não permitem confirmar a ocorrência de sepiolite na amostra Tor1 mas os DRX efectuados apontam para isso (Fig. IV.19), além de que na unidade superior a esta ocorre, no mesmo local (amostra Tor2), a presença inquestionável de paligorskite. Estes dois minerais, ambos magnesianos e fibrosos, encontram-se muitas vezes associados em ambientes evaporíticos. Além disso, a amostra Tor1 é fortemente dolomítica, indicando elevados teores de Mg e, portanto, de condições propícias à formação de sepiolite, geralmente por precipitação directa de soluções magnesianas (Meunier, 2005).

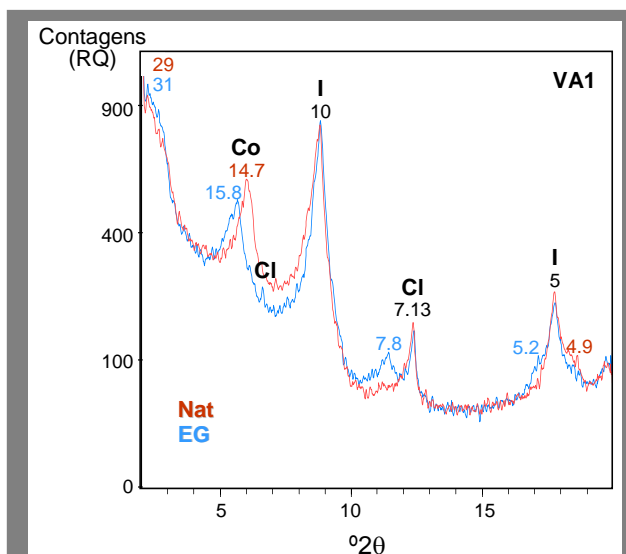


Fig. IV.18 - DRX natural (Nat) e glicolado (EG) da amostra VA1 mostrando a superestrutura da corrensite (Co). O pico a 7.13 Å foi identificado como sendo da clorite e não da caulinite porque o pico desaparece no DRX após dissolução com HCL e glicolado (EG), um tratamento que gera o desaparecimento da clorite mas não da caulinite.

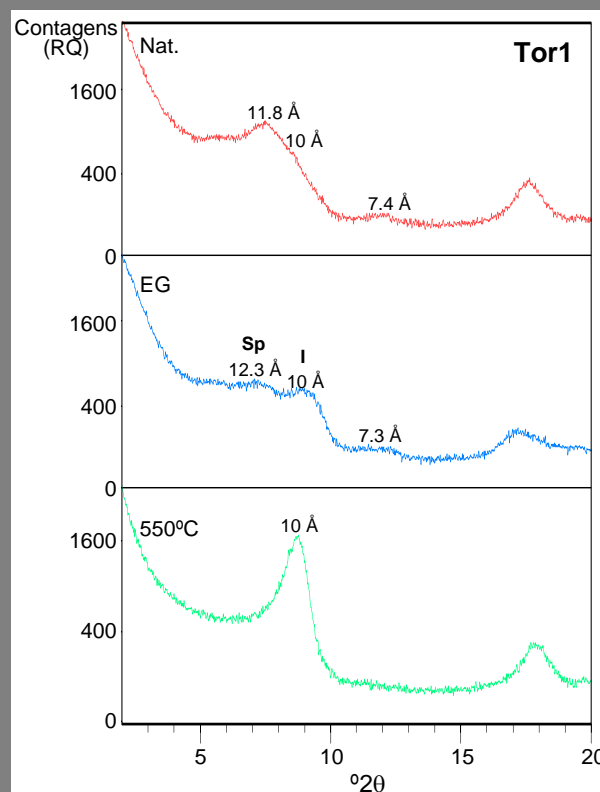


Fig. IV.19 - DRX ao natural (Nat), glicolado (EG) e aquecido (550 °C) da amostra Tor1, mostrando a possível existência de sepiolite pela reflexão $d(110) = 12 \text{ Å}$, no DRX Nat e EG, colapsando para 10 Å, a 550 °C.

A ilite pertence ao politipo 2M e apresenta uma composição mais variável na unidade de Pelitos de Silves, desde composições ferromagnesianas a mais aluminosas (Fig. IV.20). Todas as ilites do domínio B são enriquecidas em Fe ($I(001)/I(002) > 3$), enquanto apenas duas do domínio D são ricas em Mg ($I(001)/I(002) < 2$). Relativamente à sua cristalinidade, varia de elevada a média ($0.26 < IK < 0.87$). A pior cristalinidade surge nas amostras BSJ1, BSJ2, BSJ3, Crd1, S1 e SCB5, embora nos últimos dois casos a presença de clorite e/ou esmectite possa estar a comprometer a forma do pico da ilite e, consequentemente, a sua medida.

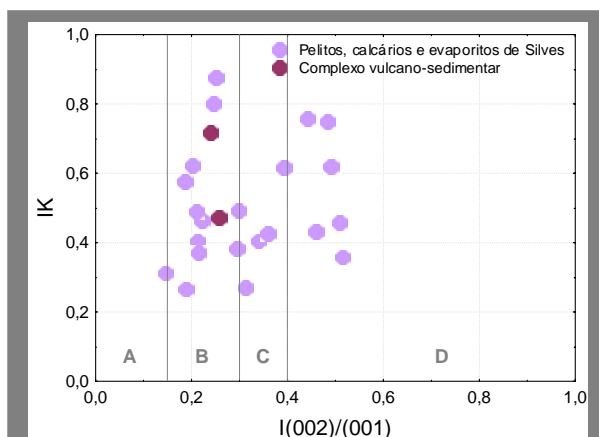


Fig. IV.20 - Índice de Kübler (IK) versus razão $I(002)/I(001)$ das ilites da transição Triásico-Jurássico (Hetangiano). Legenda como na Fig. IV.12.

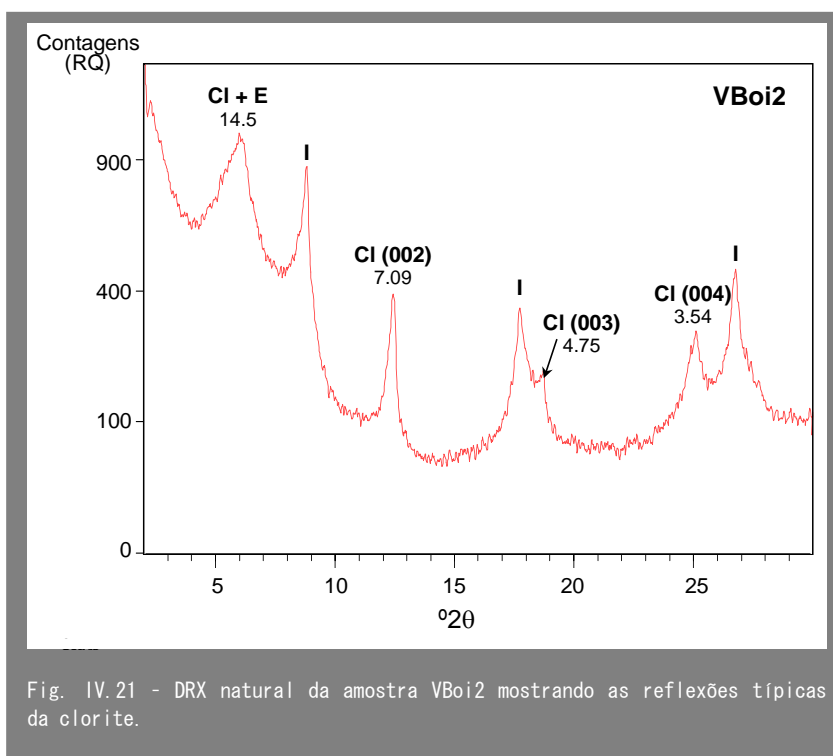


Fig. IV.21 - DRX natural da amostra VBoi2 mostrando as reflexões típicas da clorite.

Relativamente à clorite, observou-se, em todos os casos susceptíveis de análise, o seu carácter trioctaédrico. A composição da clorite foi observada tendo em conta que o aumento do conteúdo em Fe causa o enfraquecimento das reflexões 001, 003 e 005 em relação às reflexões 002 e 004 (Moore & Reynolds, 1997). Nas amostras PTe1, VBoi1, VBoi2, SCB5 e VA1, a não interferência dos picos com os da caulinite, por ausência

deste mineral, permitiu claramente definir a clorite como sendo rica em Fe (Fig. IV.21). Nos restantes casos de amostras com clorite (BSJ1, BSJ3, S1 e Crd1) a qualidade dos DRX, a reduzida quantidade de mineral ou a interferência com a caulinite, tornaram mais difícil a sua identificação, mas não parecem ser enriquecidas em Fe. Esta ideia é reforçada quando se mede as intensidades de algumas reflexões

possíveis da clorite, como apresentadas no Quadro IV.2, em que se observa maior intensidade nas reflexões ímpares (nas amostras BSJ3 e Crd1), ao contrário do que acontece nas amostras referidas anteriormente, com clorites ricas em Fe.

As clorites magnesianas parecem ocorrer nas amostras que igualmente evidenciam ilites de mais baixa cristalinidade.

As esmectites identificadas são dioctaédricas e apresentam-se relativamente bem cristalizadas, como evidenciam os valores do Índice de Biscaye (Quadro IV.3). Apenas nos exemplares PTe1 e VIB1 as esmectites foram claramente identificadas como sendo de baixa carga devido ao colapso incompleto, para cerca de 12 Å, com a saturação em K, sugerindo o seu carácter autigénico (Thorez, 1976).

Quadro IV.2 – Intensidades das reflexões da clorite em várias amostras dos Pelitos de Silves.

AMOSTRA	I (001)	I (002)	I (003)	I (004)	MINERAL
PTe1		27	11	17	Clorite Fe
VBoi1		33	18	27	
VBoi2		48	20	31	
SCB5		44	8	31	
BSJ3	22	7	9		Clorite
Crd1	6	3			Mg?

Quadro IV.3 – Índice de Biscaye (I_B) das esmectites da unidade de Pelitos de Silves.

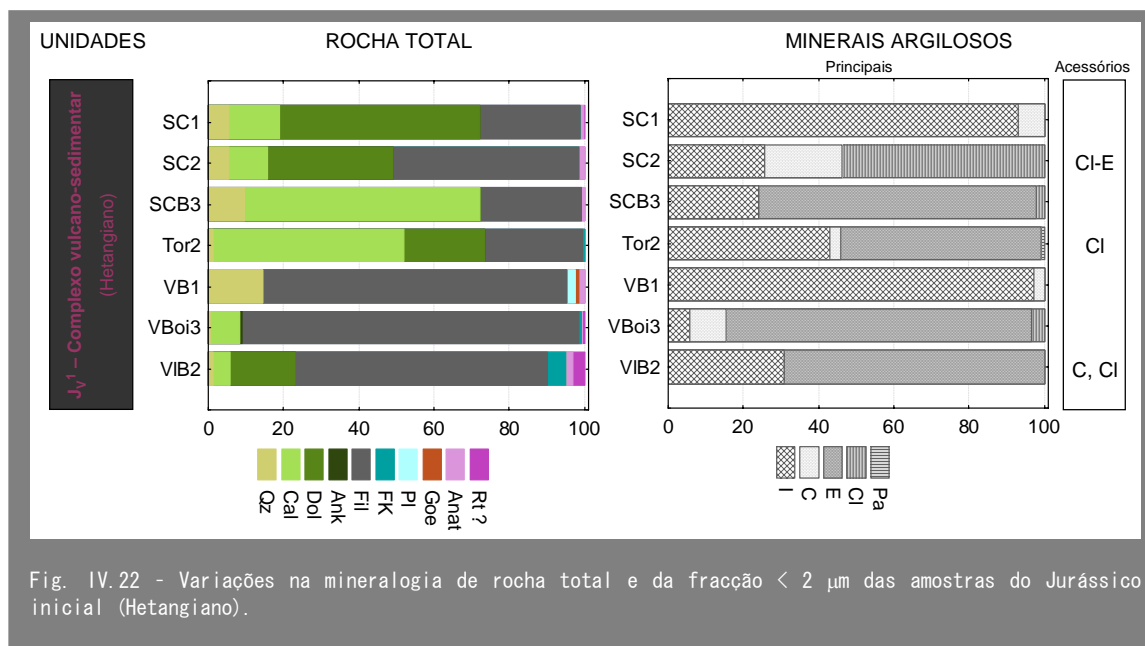
AMOSTRA	I_B (v/p)
PTe1	0.58
VIB1	0.63
VBoi2	0.60
VBoi1	0.68
BSJ1	0.57
SCB5	0.54

IV.2.1.4 HETANGIANO

O início do Jurássico está marcado por um episódio vulcânico sinsedimentar, representado por um complexo vulcano-sedimentar. Como seria de esperar, a sua mineralogia, principalmente em termos de minerais argilosos, é bastante diversa de amostra para amostra, uma vez que para além dos materiais vulcânicos pode englobar materiais sedimentares de diferente natureza.

Em relação à mineralogia de rocha total ocorrem quase sempre carbonatos, sendo muitas vezes o principal constituinte (Fig. IV.22). A natureza destes carbonatos pode ser calcite e/ou dolomite. As amostras com menor percentagem de carbonatos são essencialmente ricas em filossilicatos. O quartzo é o principal mineral acessório a que se junta, por vezes, óxidos de Ti (anatase e rútilo) e feldspatos, mas geralmente em quantidades vestigiais, com excepção da amostra VIB2.

Na mineralogia de rocha total não foram identificados quaisquer minerais ferromagnesianos indicativos de ambiente vulcânico.



Na fracção < 2 µm observa-se uma variação muito grande no tipo e na proporção dos minerais argilosos existentes, desde amostras quase exclusivamente constituídas por ilite àquelas em que o principal componente é a esmectite e, num caso, a clorite, ocorrendo ocasionalmente caulinite em proporções diversas.

Como referido anteriormente, numa amostra (Tor2) proveniente da mesma região onde também foi colhida a amostra Tor1 com presença provável de sepiolite, foi identificada paligorskite, como se pode constatar na Fig. IV.23.

Nas amostras do complexo vulcano-sedimentar só foi possível medir os parâmetros cristaloquímicos das ilites em dois exemplares, uma vez que, nos restantes, a baixa percentagem de ilite existente, muitas vezes associada a altos teores de esmectite torna a medição difícil e susceptível de alto grau de incorrecção. Estas duas ilites possuem boa cristalinidade e têm composição no domínio da biotite-muscovite, com enriquecimento em Fe. Quanto ao politipo presente não foram encontradas as reflexões típicas da ilite 2M, mas não é possível estabelecer com segurança o politipo.

A clorite aparece em várias amostras em proporções reduzidas e apenas numa amostra (SC2) constitui a principal fase presente. Trata-se de uma clorite trioctaédrica rica em Fe (chamosite). Nesta amostra, a clorite é claramente um mineral que resulta da alteração de minerais ferromagnesianos das rochas vulcânicas, uma vez que em observações de campo se verificou ser uma rocha piroclástica em que os fragmentos de lapili se encontravam bastante esverdeados, mas permanecendo os seus contornos perfeitamente nítidos. Outras amostras igualmente de tom esverdeado mas mais alteradas, que já tinham perdido os contornos dos fragmentos vulcânicos, de que é

exemplo a amostra VIB2, apresentam como principal mineral argiloso a esmectite, sendo a clorite acessória.

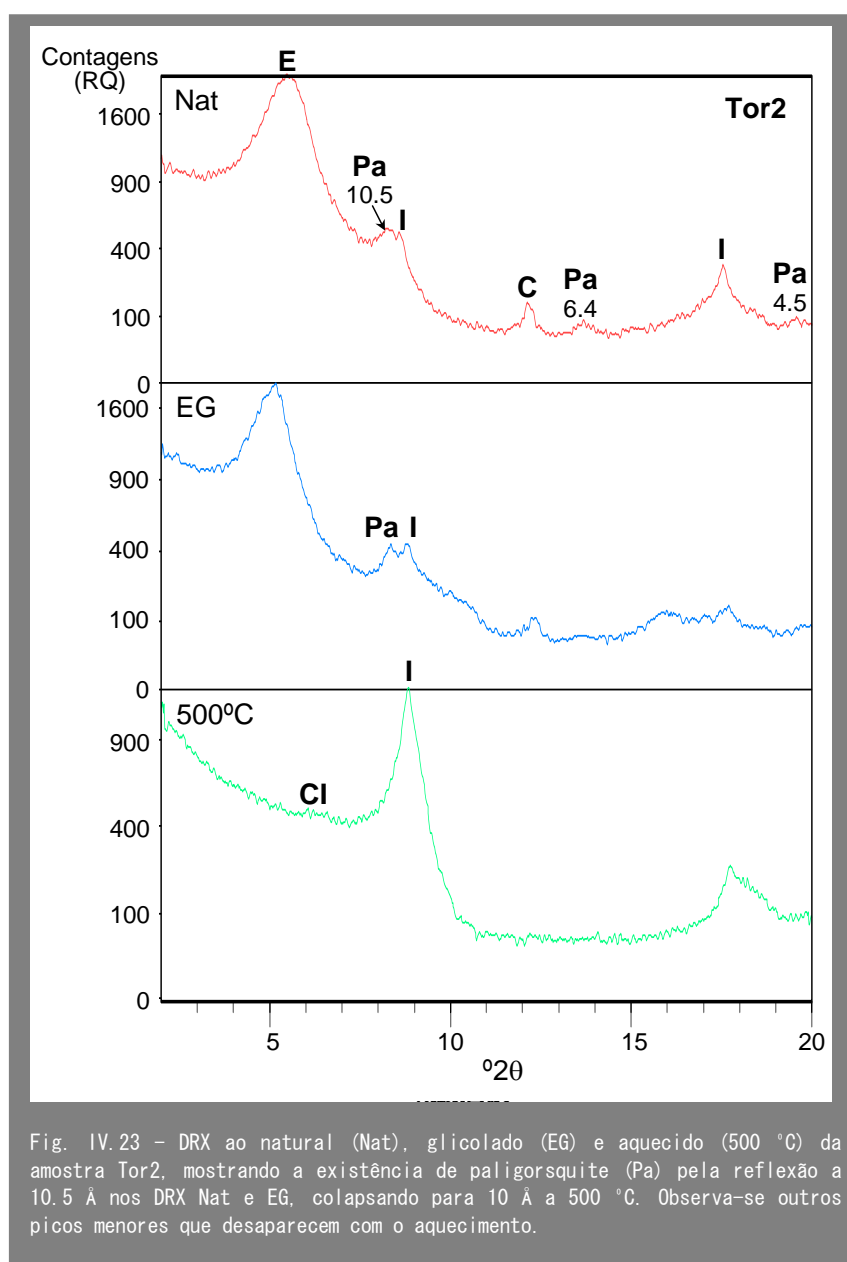


Fig. IV.23 – DRX ao natural (Nat), glicolado (EG) e aquecido (500 °C) da amostra Tor2, mostrando a existência de paligorsquite (Pa) pela reflexão a 10.5 Å nos DRX Nat e EG, colapsando para 10 Å a 500 °C. Observa-se outros picos menores que desaparecem com o aquecimento.

Em relação às esmectites verificou-se serem todas de baixa carga e com elevada cristalinidade ($v/p > 0.7$) (Quadro IV.4). Nesta unidade, nos exemplares onde foi possível proceder à sua identificação, foram observadas esmectites dioctaédricas (Tor2 e SCB3) e esmectites trioctaédricas (VIB2 e VBoi3) com $d(006) = 1.535$, como é evidenciado na Fig. IV.24.

Quadro IV.4 – Índice de Biscaye (I_B) das esmectites do Complexo vulcano-sedimentar.

Amostra	I_B (v/p)
VIB2	0.83
VBoi3	0.86
Tor2	0.78
SCB3	0.77

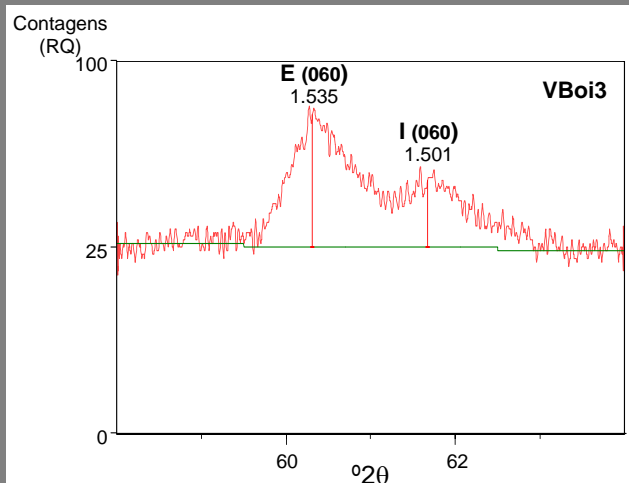


Fig. IV.24 - DRX não orientado da fração < 2 μm da amostra VBoi3 utilizando-se condições analíticas apropriadas para o estudo da reflexão 060 da esmectite.

IV.2.1.5 JURÁSSICO MÉDIO-SUPERIOR

Os materiais argilosos colhidos nas unidades do Jurássico médio e superior correspondem todos a argilas margos as ricas em calcite e, em apenas duas amostras do Oxfordiano, para além deste mineral, verifica-se a ocorrência de dolomite (Fig. IV.25). As amostras Bt2, Te3 correspondem a margas calcárias e a Te5 é um calcário margoso, de onde resulta a enorme percentagem de carbonatos observada na mineralogia destas amostras e a reduzida proporção de filossilicatos.

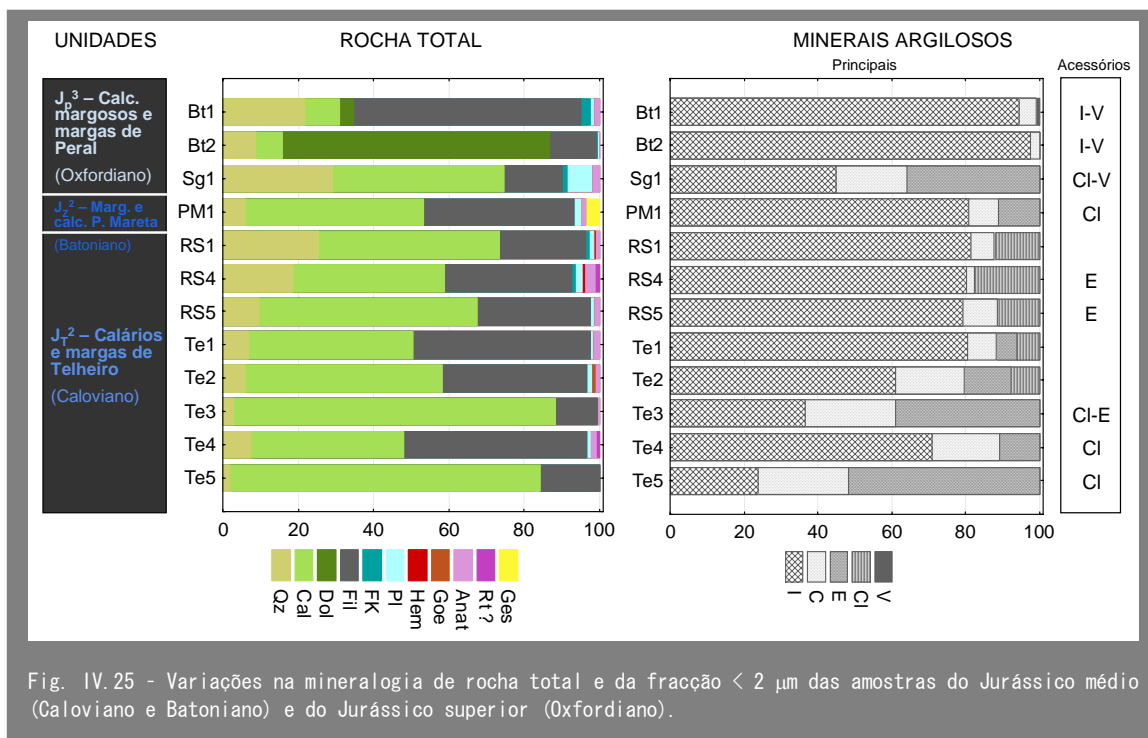
A ocorrência de quartzo pode variar de quantidades importantes até acessório. Outros minerais acessórios incluem os feldspatos, sobretudo plagioclase, anatase e gesso, este último apenas identificado na amostra PM1. A presença de óxidos/hidróxidos de Fe apenas foi observada nas amostras RS4 e Te2 em quantidades vestigiais.

No que diz respeito aos minerais argilosos observa-se predominância da ilite, principalmente nas amostras mais finas do Jurássico médio, e em ambas as amostras de designação Bt do Jurássico superior. A caulinite é um mineral que, embora em diferentes proporções, está presente em todas as margas observadas. A esmectite e a clorite também estão quase sempre presentes podendo ocorrer em proporções importantes, sobretudo a esmectite, ou serem simples constituintes vestigiais.

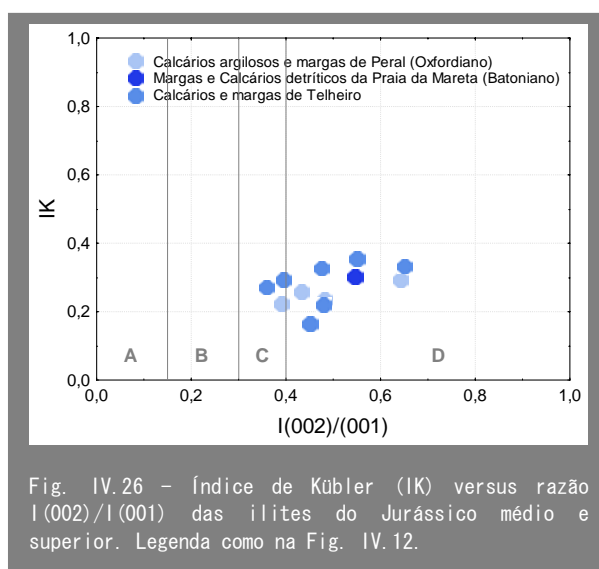
Relativamente à unidade de Calcários e margas de Telheiro verifica-se variação na mineralogia das argilas entre os dois grupos de amostras recolhidas (Te e RS). As Te provêm de um antigo barreiro localizado na região de Estói e são formadas maioritariamente pela associação ilite, esmectite e caulinite. A esmectite é mais abundante nas amostras mais calcárias que têm apenas clorite vestigial, mas nas mais argilosas, provenientes de níveis inferiores da unidade, pode existir clorite tão abundante quanto a esmectite. Por sua vez, as amostras (RS) recolhidas junto ao rio

Séqua, a norte de Tavira, são essencialmente formadas por ilite (cerca de 80 %), e por clorite e caulinite, observando-se esmectite vestigial em duas amostras.

As amostras PM1 (Batoniano) e Sg1 (Oxfordiano) têm uma mineralogia semelhante às Te, com ilite, esmectite, caulinite e clorite (ou interstratificado clorite-esmectite) vestigial. As duas amostras Bt (Oxfordiano) para além de distintas das demais por possuírem dolomite, também o são na fracção argilosa, uma vez que são maioritariamente formadas por ilite (> 90 %), contendo como acessórios caulinite, vermiculite e interstratificado irregular de ilite-vermiculite.



As ilites das unidades jurássicas constituem, entre todas as amostras de diferentes idades, o grupo que apresenta maior cristalinidade, com índices de Kübler muito baixos ($0.16 < IK < 0.35$). Relativamente à sua composição, são também as mais aluminosas com razões $I(002)/I(001)$ variáveis de 0.36 a 0.65, quase todas pertencentes ao domínio das muscovites, dioctaédricas, em termos da razão $Al_2O_3/(MgO+FeO)$ (Fig. IV.26). Apenas os 4 exemplares de ilite de maiores razões $I(002)/I(001)$ são consideradas ricas em Mg.



Quadro IV.5 – Índice de Biscaye (I_B) para as esmectites do Jurássico médio e superior.

Amostra	I_B (v/p)
Sg1	0.70
PM1	0.20
Te1	0.18
Te2	0.28
Te3	0.45
Te4	0.29
Te5	0.43

As esmectites identificadas nas unidades jurássicas são todas dioctaédricas de baixa carga e apresentam, em geral, cristalinidade moderada com exceção da amostra Sg1 em que a cristalinidade é elevada (Quadro IV.5). Observa-se que a cristalinidade nas amostras mais calcárias (Te3 e Te5) é maior do que nos níveis mais argilosos.

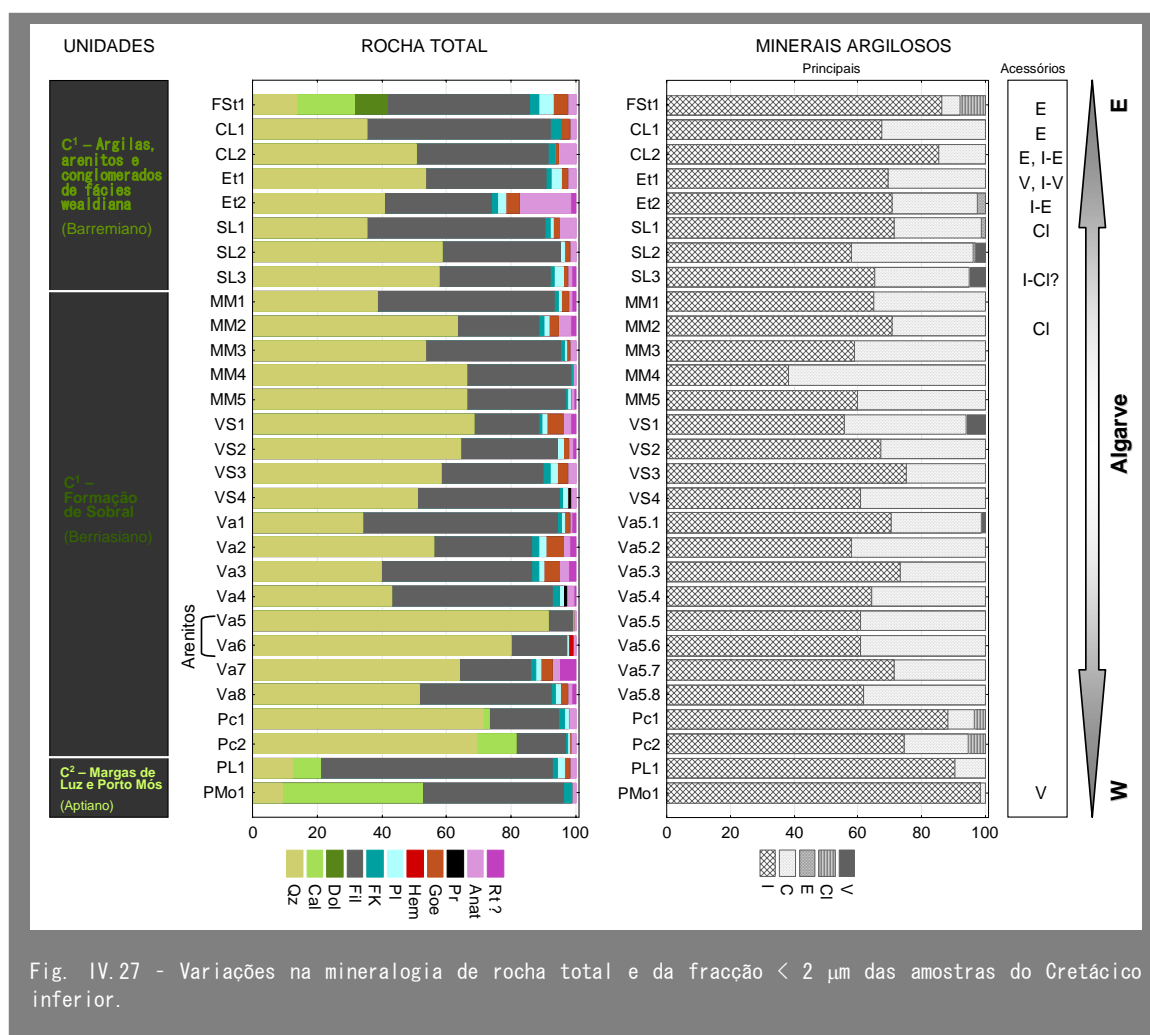
Em relação às clorites, devido à sobreposição dos seus picos de difracção com os da caulinite e/ou esmectite, tornou-se difícil identificar se a sua composição é rica em Fe ou Mg. Apenas nas amostras Te1 e Te2, em que os picos (001) da caulinite e (002) da clorite não estão sobrepostos, foi possível constatar o carácter enriquecido em Fe da clorite.

IV. 2. 1. 6 CRETÁCICO

O Cretácico da Bacia Algarvia é essencialmente constituído por formações calcárias e margosas, embora no Algarve Oriental e Central ocorram duas unidades detríticas de origem continental. É nestas formações que se encontram os maiores barreiros de exploração de argila comum no Algarve, sobretudo na Formação de Sobral. Todas as amostras colhidas nesta unidade são provenientes desses barreiros.

As amostras de fácies *wealdien* foram colhidas em afloramento e num antigo barreiro (SL). Dos níveis margosos da Praia da Luz e de Porto de Mós apenas foram recolhidas duas amostras (PL1 e PMo1). Embora a amostra FSt1 tenha sido recolhida numa zona definida por Prates (1986) como pertencente ao domínio de fácies *wealdien*, o seu carácter margoso sugere uma proveniência provável das unidades margosas inferiores.

Em relação às unidades detríticas, observa-se que as argilas e os materiais argilosos são bastantes quartzosos em percentagens que variam de 35 % a 70 %, sendo bastante mais ricas em quartzo do que as unidades argilosas do Triásico ao Jurássico (Fig. IV.27). Os minerais acessórios são também geralmente mais abundantes e incluem a plagioclase, feldspato K, anatase, goetite e por vezes rútilo. Em relação aos minerais com ferro observa-se que em quase todas as amostras ocorre goetite, por vezes em quantidades significativas. No entanto, em algumas, ou não existe goetite ou ocorrem sulfuretos de Fe (pirite), como nas amostras VS4 e Va4, ou mesmo óxidos de ferro (hematite) na Va6. Isto indica que as unidades detríticas do Cretácico sofreram variações nas condições ambientais de oxi-redução, podendo, os três tipos de minerais de ferro, ocorrer em diferentes níveis de um mesmo barreiro, como no caso de Vales nº5 (Va). Contudo, como rapidamente se verifica, a tendência geral é os níveis cretácicos estudados serem enriquecidos em goetite.



Na mancha cretácica mais ocidental, onde ainda está representada a Formação de Sobral, na região de Porches (amostras Pc), as argilas contêm já alguma percentagem de carbonatos (calcite) o que denota uma evolução para um carácter mais margoso, que persiste em todos os afloramentos mais a ocidente, como mostra Prates (1986) no seu trabalho sobre as formações detríticas do Cretácico.

Em relação aos minerais argilosos observa-se mais uma vez, com a excepção da amostra MM4, a predominância da ilite, sobretudo nas amostras margosas. Porém, nas das unidades detríticas, a ilite está acompanhada por quantidades significativas de caulinite que variam de cerca de 10 % a 60 %, mas que, em média, rondam os 30 %. Pontualmente pode ainda ocorrer clorite, vermiculite e esmectite, por vezes com carácter vestigial, e alguns interstratificados irregulares (ilite-vermiculite, ilite-esmectite e ilite-clorite?).

Outros minerais, que não a ilite e a caulinite, são mais frequentes nas amostras das manchas cretácicas mais a oriente, de S. João da Venda e de Alfandanga – Marim, bem

como na mancha de Porches a ocidente (veja-se mapa da distribuição dos afloramentos cretácicos, Fig. II.13). Nas manchas centrais as amostras correspondentes à formação de Sobral (MM, VS, Va), são essencialmente ilítico-cauliníticas, tendo sido detectada a presença de vermiculite apenas em duas amostras (VS1 e Va1).

Observando a Fig. IV.28 verifica-se que as ilites possuem elevada cristalinidade ($0.18 < IK < 0.54$) e composição variável, abrangendo os três domínios biotite + muscovite, fengite e muscovite, encontrando-se as ilites mais ricas em Fe no grupo de amostras de designação Va. As ilites provenientes da unidade de fácies *wealdien* são tendencialmente mais aluminosas, uma vez que praticamente todas elas se encontram no domínio composicional da muscovite.

A clorite da mostra FSt1 é rica em ferro e trioctaédrica e, quanto às amostras Pc1 e Pc2, a reduzida quantidade e a sobreposição dos picos da caulinite não permite determinar o tipo de clorite, embora do ponto de vista estrutural a reflexão 060 pareça indicar um carácter trioctaédrico.

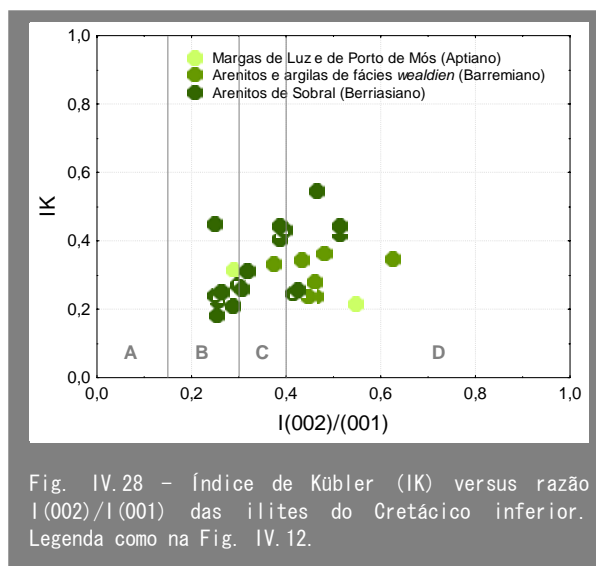


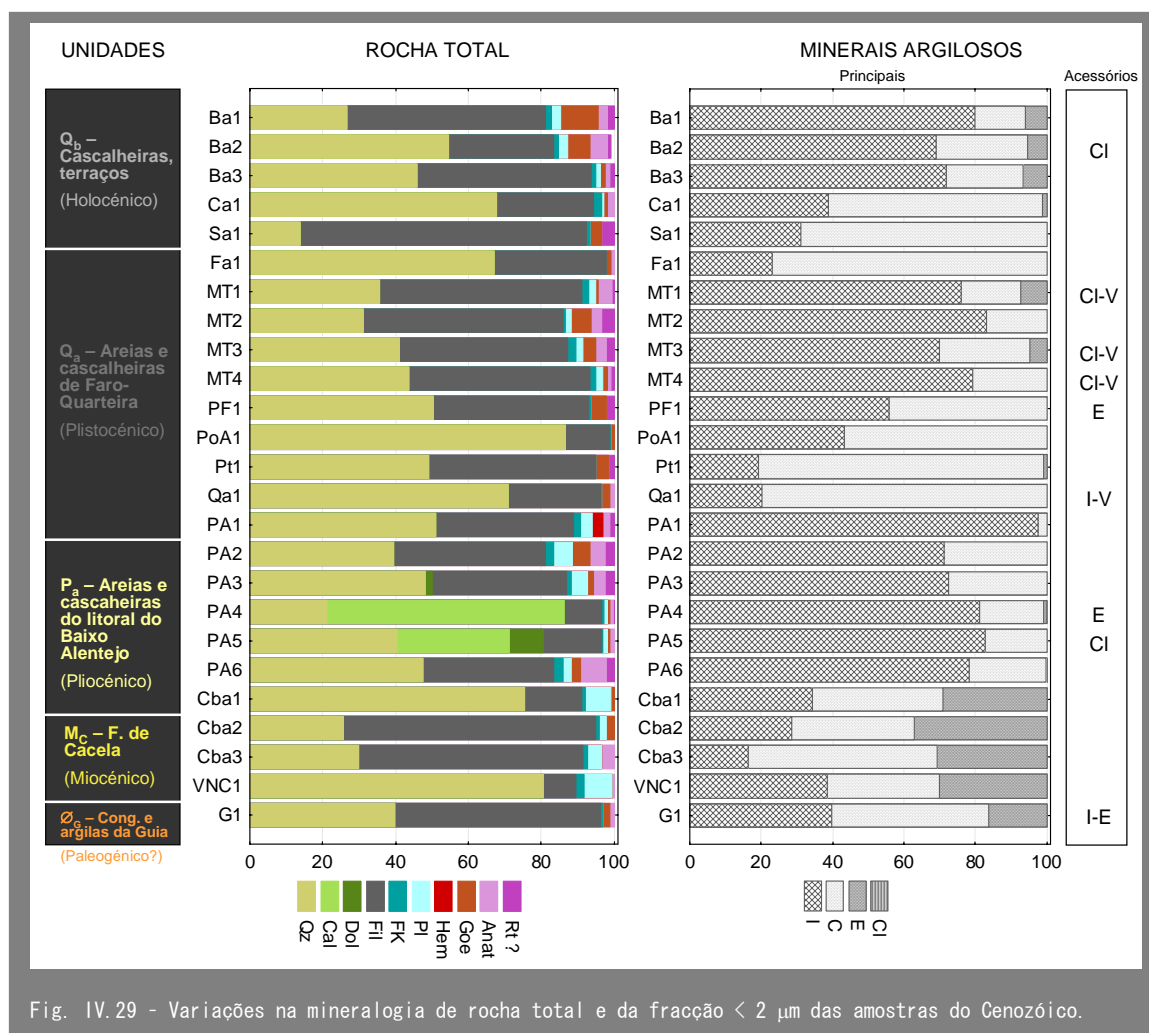
Fig. IV.28 - Índice de Kübler (IK) versus razão $I(002)/I(001)$ das ilites do Cretácico inferior. Legenda como na Fig. IV.12.

IV.2.1.7 CENOZÓICO

As amostras do Cenozóico provêm dos níveis mais argilosos de diferentes unidades e idades e podem eventualmente ser utilizados como matérias primas na cerâmica. Em geral, correspondem a unidades detríticas com granulometria extremamente variável, desde argilas siltosas a conglomerados com matriz argilosa. Procurou-se recolher amostras que apresentassem uma percentagem de argila que lhes permitisse um comportamento plástico, mas mesmo estas eram, na sua grande maioria, ricas em grãos de quartzo, por vezes, grosseiros. Por este motivo a sua mineralogia de rocha total (Fig. IV.29) está bastante enriquecida em quartzo que ocorre em percentagem bastante variável (cerca de 15 % a 90 %). As amostras mais finas são naturalmente mais ricas em filossilicatos.

Os Minerais carbonatados (calcite e dolomite) apenas aparecem em 3 amostras do barreiro de Ponto Alto (PA) localizado no extremo NW do Algarve, perto de Aljezur. A recolha dessas amostras, fora da Orla Meridional, foi feita para melhor caracterização dos depósitos argilosos da passagem Pliocénico-Plistocénico, facilitada pela existência de barreiros na região. Das referidas amostras com carbonatos, apenas a PA3 provém de um nível argiloso. As amostras PA4 e PA5 correspondem respectivamente a arenito fino e

conglomerado com cimento argiloso carbonatado. A mineralogia dos níveis mais finos deste barreiro é semelhante à dos outros níveis argilosos do Neogénico.



Os minerais acessórios aparecem em proporção diversa, englobando os feldspatos (feldspato potássico e plagioclase), goetite, anatase e rútilo. Na unidade miocénica estes 3 últimos minerais são mais vestigiais.

Só numa única amostra (PA1) de argila avermelhada da região de Aljezur foi encontrada hematite como mineral acessório.

Em relação aos minerais argilosos observa-se que as amostras do Miocénico (e Paleogénico?) são constituídas pela associação de illite + caulinite + esmectite que ocorrem em proporções semelhantes. Foi ainda encontrada, na amostra mais antiga da série, um interstratificado irregular de illite-esmectite.

As amostras da unidade de areias e cascalheiras do litoral do Baixo Alentejo, datadas do Pliocénico, são constituídas pela associação ilite (> 70 %) e caulinite, e apenas vestigialmente ocorre clorite e esmectite.

A unidade designada na Carta Geológica da Região do Algarve por Areias e cascalheiras de Faro-Quarteira e a que foi atribuída a idade do Plistocénico, caracteriza-se pela associação ilite + caulinite, minerais que ocorrem em proporções diversas. Verifica-se um predomínio da ilite relativamente à caulinite nos exemplares mais ricos em quartzo e de granularidade mais grosseira, como Qa1, PoA1 e Fa1 e o inverso nas amostras mais ricas em minerais argilosos, nomeadamente no grupo de amostras provenientes do barreiro activo de Morgado de Tôr (MT). Nas deste barreiro, para além da menor percentagem de caulinite, verifica-se a presença significativa de esmectite, bem como de interstratificados irregulares de clorite-vermiculite.

As amostras do Holocénico, da unidade de cascalheiras e terraços, têm uma mineralogia semelhantes às da unidade anterior, sendo fundamentalmente constituídas pela associação ilite + caulinite em que ambos os minerais ocorrem em quantidades muito variáveis. A esmectite, embora em menor grau, também está presente, excepto numa amostra (Sa1). A clorite foi apenas detectada como mineral vestigial numa amostra proveniente de Barreiros (Ba), um barreiro inactivo na região de Paderne (Algarve Central).

Composicionalmente, as ilites variam desde o domínio da biotite + muscovite até à muscovite bastante aluminosa (Fig. IV.30). Algumas ilites das 3 unidades mais recentes, as que se encontram no domínio B, são consideradas ilites ricas em Fe, e as das amostras mais antigas (Miocénico e Paleogénico) são, em geral, bastante aluminosas e ricas em Mg.

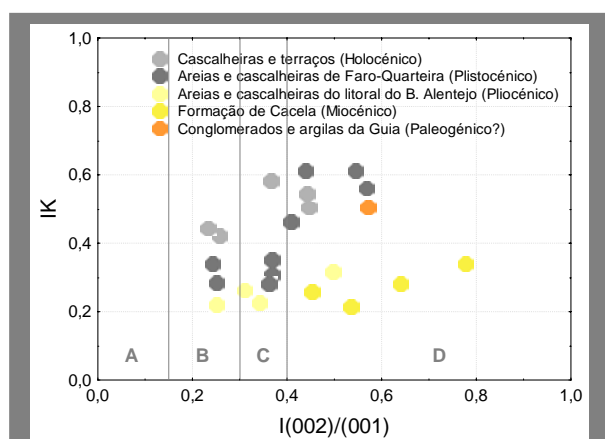


Fig. IV.30 - Índice de Kübler (IK) versus razão $I(002)/I(001)$ das ilites do Cenozóico. Legenda como na Fig. IV.12.

Quadro IV.6 - Índice de Biscaye (I_B) para as esmectites do Neogénico.

Amostra	I_B (v/p)
Ba1	0.21
Ba2	0.16
Ba3	0.13
Ca1	0.17
MT1	0.35
MT3	0.85
Cba1	0.73
Cba2	0.56
Cba3	0.78
VNC1	0.78
G1	0.15

Quanto à estimativa da cristalinidade, considera-se que seja elevada por variação do I_K de 0.21 a 0.61. Todas as ilites foram identificadas como pertencentes ao politipo 2M.

Relativamente às esmectites, observou-se que as da unidade miocénica, onde existem em maior abundância, apresentam uma cristalinidade elevada, variável de 0.56 a 0.78, enquanto as esmectites das unidades mais recentes, bem como na amostra atribuída ao Paleogénico, apresentam má cristalinidade, chegando a ter valores de I_B (v/p) negativos (Quadro IV.6). São esmectites de baixa carga eléctrica.

A análise dos DRX não orientados da fracção $< 2 \mu\text{m}$ revela o carácter dioctaédrico de todas as esmectites estudadas.

IV. 2. 2 SÍNTESE DOS RESULTADOS

A Fig. IV.31 representa um quadro síntese da mineralogia de rocha total e da fracção $< 2 \mu\text{m}$ dos níveis argilosos provenientes de diversas unidades e idades, através da representação, em diagramas circulares, das percentagens médias para cada grupo de amostras com características mais ou menos uniformes ou provenientes da mesma unidade. Para a construção dos referidos diagramas não se teve em conta as amostras de siltitos compactos, arenitos ou calcários margosos que foram recolhidas para melhor caracterização das formações e cuja mineralogia foi anteriormente apresentada. Apenas se considerou as argilas ou outros materiais argilosos, como margas ou areias de matriz argilosa que, com água, adquirem comportamento plástico propício à sua utilização como matérias primas na produção cerâmica. Para além dos diagramas circulares apresenta-se, para cada grupo de amostras, um exemplo de um DRX na sua forma glicolada com etileno-glicol (EG) ilustrativo da composição média do grupo.

As amostras do Complexo vulcano-sedimentar apresentam, sobretudo ao nível dos minerais argilosos, uma composição extremamente variável exactamente pela sua natureza de complexo, podendo englobar diversos tipos de rochas sedimentares e vulcânicas. Com excepção das amostras desta unidade em que uma composição média não será muito representativa, nos restantes grupos de amostras existe uma certa homogeneidade e a composição média aqui estabelecida pode ser usada para caracterizar as associações minerais típicas de determinada unidade ou grupo de unidades. Devido à própria natureza das formações e aos critérios de amostragem explicados anteriormente (secção III.1.1), o número de amostras recolhidas em cada nível não foi idêntico e por isso se inclui no quadro-síntese o número de amostras utilizado na construção dos diagramas.

Nas unidades onde actualmente se localizam os principais barreiros do Algarve (pelitos vermelhos do Triásico-Jurássico e as formações detríticas do Cretácico e do Quaternário) fez-se uma amostragem mais intensa, pelo que as suas associações minerais podem ser bem estabelecidas.

As associações mineralógicas, total e da fracção < 2 µm, dos diversos níveis argilosos encontram-se sistematizadas no Quadro IV.7.

Quadro IV.7 - Síntese das associações mineralógicas (total e fracção argilosa) dos principais níveis argilosos do Algarve. Veja-se Fig. IV.31 para melhor descrição das unidades que neste quadro são apresentadas de acordo com a simbologia utilizada na Carta Geológica da Região do Algarve, à escala 1:100 000, para referenciar as unidades de onde provêm.

UNIDADES	MINERALOGIA DE ROCHA TOTAL	MINERAIS ARGILOSOS
Qb + Qa	Qz > Fil > (Goe > Anat > Rt > FK > Pl)	<u>Il</u> > C > (E)
PA	Qz > Fil > (Anat > Pl > FK > Goe > Rt > Hem > Dol)	<u>Il</u> > C
Mc + Ø₆	<u>Qz</u> > Fil > (Pl > FK > Anat > Goe)	C > I > E
C²	<u>Fil</u> > Cal > Qz > (Dol > Pl > FK > Goe > Anat)	<u>Il</u> > C > (Cl)
C¹	<u>Qz</u> > Fil > (Anat > Goe > FK > Pl > Rt > Cal > Pr)	<u>Il</u> > C > (V > Cl)
J_p³ + J_z² + J_l²	Cal > Fil > Qz > (Pl > Anat > FK > Dol > Ges > Rt > Goe > Hem)	<u>Il</u> > C > E > Cl
J_v¹	<u>Fil</u> > Cal > Dol > Qz > (Anat > FK > Rt > Pl > Ank > Goe)	I > E > Cl > C
J_s¹	<u>Fil</u> > Qz > Dol > (Cal > FK > Anat > Hem > Pl > Ank > Anid)	<u>Il</u> > E > (Cl > c)
T_s + T_u	<u>Fil</u> > Dol > Qz > (Anat > Cal > Ges > FK > Hem > Pl)	<u>Il</u> > (c)
HBr + Hmi	Fil > Qz > (Pl > Anat > Dol > FK > Goe > Rt > Op)	<u>Il</u> > C > (Cl)

Nota: Minerais expressos por ordem decrescente de abundância: a sublinhado, os minerais com presença > 50 %; entre parêntesis, os minerais com presença < 5 %; com tamanho reduzido, os minerais com presença < 1 % (valores baseados na aemiquantificação apresentada no anexo A-II).

As unidades carboníferas que constituem o substrato da Bacia Algarvia são essencialmente constituídas por filossilicatos e por quartzo, com diversos minerais acessórios em proporções semelhantes que incluem feldspatos, dolomite, óxidos de Ti e goetite. O principal mineral argiloso é a ilite (> 85 %), contendo a caulinite como importante acessório e, em menor proporção, a clorite.

A unidade triásica (Arenitos de Silves) que representa o início do preenchimento da bacia, tem mais de 50 % de filossilicatos, acompanhados por abundante dolomite e, em menor proporção, por quartzo. Como acessórios, contém anatase, calcite, feldspatos potássicos, hematite e gesso, este apenas na amostra do Triásico inferior (?). A fracção argilosa é totalmente constituída por ilite, com caulinite apenas muito vestigial.

A unidade de Pelitos de Silves, da transição Triásico-Jurássico, contém percentagens de filossilicatos superiores a 50 % e proporções menores de quartzo e carbonatos, sobretudo a dolomite, embora a calcite seja um acessório relativamente abundante. Outros acessórios incluem os feldspatos, a anatase e a hematite e vestigialmente ocorre ankerite e anidrite. Em termos de minerais argilosos predomina grandemente a ilite (cerca de 90 %), contendo como acessórios sobretudo a esmectite e a clorite e, em menor proporção, a caulinite.

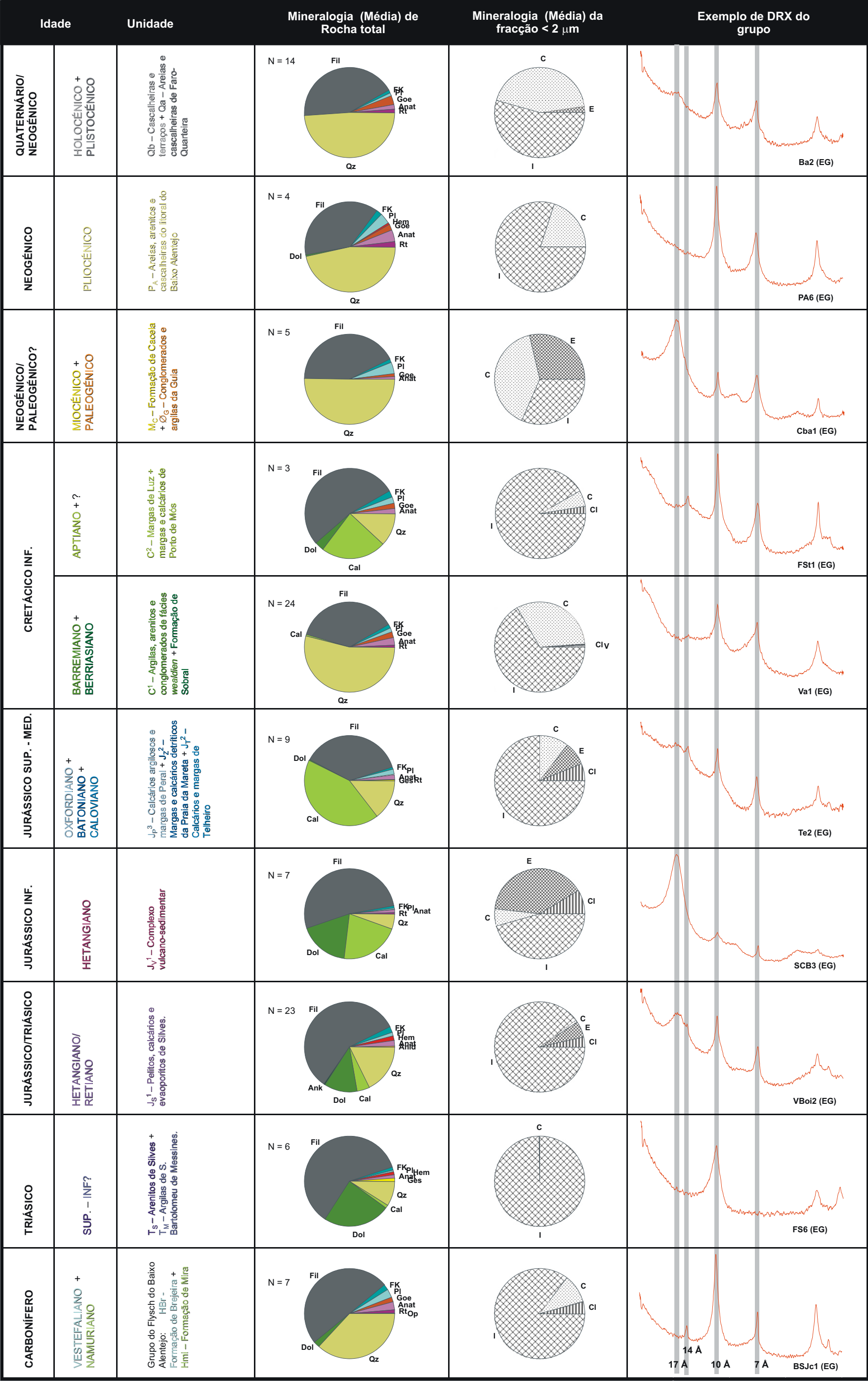


Fig. IV.31 – Quadro síntese da composição mineralógica média dos níveis argilosos de diferentes unidades e idades, possíveis de serem utilizados como matéria prima no fabrico de cerâmica. N representa o número de amostras utilizadas para a construção de cada diagrama circular.

O Complexo vulcano-sedimentar é maioritariamente constituído por filossilicatos e pelos carbonatos calcite e dolomite. Em menor proporção contém quartzo e quantidades vestigiais de óxidos de Ti, feldspatos, ankerite e goetite. Na fracção argilosa existe fundamentalmente ilite e esmectite em proporções semelhantes, sendo a clorite e caulinite importantes acessórios que também ocorrem em proporções semelhantes.

As unidades margosas do Jurássico médio e superior têm como principal constituinte a calcite, seguida de filossilicatos e de quartzo. Os principais acessórios são a plagioclase e a anatase ocorrendo, ainda, vestígios de feldspato potássico, dolomite, gesso, rútilo, goetite e hematite. Na fracção fina, mais de 75 % é ilite e os restantes 25 % são ocupados por percentagens mais ou menos semelhantes de caulinite, esmectite e clorite.

As duas unidades detríticas do Cretácico são bastante quartzosas (> 50 %), existindo quartzo em maior proporção do que filossilicatos. Como acessórios contêm anatase, goetite e feldspatos e ainda vestígios de rútilo, calcite e pirite. A associação de minerais argilosos é ilite e caulinite numa proporção de 2 para 1. Vestigialmente podem conter vermiculite e clorite.

As unidades margosas do Cretácico estão apenas representadas por 3 amostras o que não é muito representativo. No entanto, parecem estar mais enriquecidas em filossilicatos e mais pobres em carbonatos (calcite e mais raramente dolomite) do que as margas jurássicas analisadas. Contêm quartzo e outros acessórios menos abundantes como feldspatos, goetite e anatase. Na fracção argilosa verifica-se grande proporção de ilite (> 90 %), tendo como acessórios a caulinite e a clorite.

As amostras do Miocénico e a do Paleogénico foram consideradas em conjunto porque a mineralogia, quer total quer da fracção argilosa, é muito semelhante, a que acresce o facto de que ainda existe controvérsia na datação da unidade da Guia, havendo autores que a posicionam no Paleogénico e outros que já a consideram como pertencente ao Miocénico (veja-se secção II.3.2.3). Este grupo de amostras tem mais de 50 % de quartzo e mais de 40 % de filossilicatos. Os minerais acessórios são essencialmente feldspatos e ainda anatase e goetite.

As amostras de Aljezur da unidade do Pliocénico são essencialmente formadas por quartzo e filossilicatos, mas com cerca de 15 % de minerais acessórios, principalmente anatase, feldspatos, goetite e rútilo e, vestigialmente, hematite e dolomite. A fracção fina é formada pela associação ilite e caulinite, na proporção de 4 para 1.

As duas unidades do Quaternário apresentam variação algo acentuada na proporção dos minerais argilosos. Contudo, por isso, as unidades foram consideradas em conjunto.

Além disso, a sua mineralogia de rocha total é também muito semelhante. Este grupo é fundamentalmente constituído por quartzo e por filossilicatos, contendo como acessórios principais a goetite, seguida pelos óxidos de Ti (anatase e rútilo) e pelos feldspatos. A fracção argilosa é formada pela associação ilite e caulinite que, como referido, ocorre em proporções diversas, mas, em média, obtém-se uma percentagem semelhante para os dois minerais, ainda que com leve predomínio da ilite. Como mineral acessório observa-se a presença de esmectite.

Nesta sintética abordagem dos resultados mineralógicos não foram considerados minerais que não entraram na semiquantificação, como é o caso dos interstratificados, mas, como foi visto anteriormente, estes minerais estão presentes em diversas unidades. Verificou-se também a existência de alguns minerais como corrensite, paligorskite e sepiolite de ocorrência rara, mas cuja presença pode dar algumas indicações interpretativas das condições de formação desses depósitos argilosos.

IV. 2. 3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS: INTERPRETAÇÃO PALEOAMBIENTAL

Neste estudo sobre as formações geológicas da Bacia Algarvia não se pretendeu que fosse exaustivo, mas sim dar a conhecer uma gama representativa de amostras dos seus principais níveis argilosos. Por esse motivo, os dados aqui disponíveis correspondem apenas a retalhos de um cenário muito maior, pelo que nesta secção de interpretação paleoambiental com base na mineralogia das argilas, o objectivo não é fazer uma interpretação abrangente de toda a bacia, mas apenas procurar acrescentar alguma informação paleoambiental ao conhecimento actualmente existente sobre a evolução da bacia, cujo resumo foi apresentado no âmbito do enquadramento geológico desta tese (secção II.3).

Refira-se a existência do trabalho de Hendriks *et al.* (1988) sobre a origem e a evolução das associações de minerais argilosos desde o Cretácico superior ao Miocénico da região leste do Algarve (entre Olhão e Tavira), onde as linhas gerais da informação obtida pelas associações de minerais argilosos estão muito bem estabelecidas e, portanto, muitas das conclusões que possam ser retiradas deste trabalho serão coincidentes com as então obtidas. No entanto, o presente trabalho acrescenta uma visão mais alargada das associações minerais a mais níveis argilosos, nomeadamente a separação das diversas unidades da transição Triásico-Jurássico (Arenitos de Silves, Pelitos de Silves e Complexo vulcano-sedimentar), a associação típica das unidades cretácicas detríticas — separadas das margosas, por as primeiras serem uma importante fonte de matéria prima actual — e apresenta as associações de idades pós-miocénicas.

No trabalho de Hendriks *et al.* (1988) é analisado grande número de amostras para vários níveis margosos do Jurássico enquanto neste, todas as argilas margosas

jurássicas analisadas (ainda que em número muito mais restrito) foram-no em conjunto porque, do ponto de vista de matéria prima, têm características semelhantes.

Outro factor importante é que, embora com uma amostragem mais dispersa e, portanto, menor número de amostras tenha sido analisada em cada nível, procurou-se que o presente estudo dê uma perspectiva global das associações de minerais argilosos de toda a bacia e não apenas de uma parte dela. Por tudo o que foi dito, trata-se de dois trabalhos feitos com objectivos diferentes, mas que, no entanto, se complementam. A grande diferença obtida em relação aos mesmos níveis analisados refere-se à proporção de esmectite, sempre bastante maior no trabalho de Hendriks *et al.* (1988), o que deverá estar relacionado com o processo de semiquantificação dos minerais.

A primeira parte desta discussão sobre a mineralogia dos níveis argilosos do Algarve será dedicada ao tipo de informações que se pode obter e à forma como deverão ser correctamente aplicadas e, portanto, será fundamentalmente teórica e baseada na literatura existente. Na segunda parte será feita a interpretação dos resultados obtidos no contexto de reconstrução paleoambiental da Bacia Algarvia.

IV.2.3.1 MINERAIS ARGILOSOS NO ESTUDO EVOLUTIVO DE BACIAS

Os minerais argilosos têm sido cada vez mais usados no estudo evolutivo das bacias sedimentares como um complemento aos estudos tradicionalmente utilizados, de carácter estratigráfico, sedimentológico, paleontológico e tectónico. Os minerais argilosos são dos mais abundantes no ambiente sedimentar, formando-se como resultado da interacção da litosfera com os sistemas atmosfera, hidrosfera e biosfera. O facto de serem considerados estáveis através dos diferentes ambientes formacionais, permite uma relação directa com as suas condições genéticas (Ortega Huertas, 1995).

A aplicação mais significativa dos minerais argilosos na análise de bacias verifica-se nos estudos de reconstrução paleogeográfica e de ambientes sedimentares, considerando que uma bacia sedimentar é toda a área na qual os sedimentos se podem acumular numa espessura considerável e ser preservados por longos períodos geológicos de tempo (Einsele, 1992).

As primeiras sínteses sobre a utilização da mineralogia das argilas na análise de bacias foram realizadas por Millot (1964) com a definição de 3 fácies mais importantes: 1) “fácies de arenitos vermelhos”, essencialmente constituída por ilite, 2) “fácies siderolítica”, caracterizada por abundante caulinite acompanhada por ilite e, mais raramente, por clorite e/ou por vermiculite, e 3) “fácies químico-alcálica”, com minerais de neoformação, sobretudo esmectite. Desde então, estas fácies têm sido estudadas por diversos autores, contribuindo para a precisão das associações definidas, como, por exemplo, Keller (1970), López-Aguayo & Caballero (1973), Singer (1984), Velde (1985), Palomo *et al.* (1985), Chamley (1989), Ortega Huertas *et al.* (1991), Rocha

(1993), Thiry (2000), Net *et al.* (2002), Ahlberg *et al.*, 2003, Dinis & Soares (2007), entre outros.

Podem considerar-se dois grupos de minerais argilosos, os detríticos e os autigénicos que, embora ambos forneçam informação relevante para o estudo da evolução das bacias, fazem-no de forma diferente, pelo que a sua discriminação é necessária de modo a não conduzir a conclusões erróneas. De forma geral, os minerais autigénicos informam acerca do ambiente de deposição, enquanto os minerais detríticos dão informações mais amplas referentes à área-fonte, aos processos de alteração, ao transporte e ao depósito (Rocha, 1993). A sua distinção pode ser feita com base em critérios morfológicos, de cristalinidade, estrutura, químicos, etc., mas nem sempre de forma fácil ou de carácter indiscutível.

Quando os sedimentos são depositados num ambiente tectonicamente activo, estas condições favorecem as associações de minerais argilosos detríticos (Chamley, 1989) e a sua composição deve ser explicada pela mineralogia da área-fonte. A associação dos minerais argilosos controlada pela área-fonte depende não só do tipo de rochas que compõe essa área, mas também do padrão de paleocorrentes (Singer, 1980; Net *et al.*, 2002). No entanto, deve-se ter em atenção que a assinatura das áreas-fonte pode ser mascarada por vários factores que complicam a distribuição dos minerais argilosos nos sedimentos, destruindo a relação existente entre eles e as suas áreas-fonte e, portanto, aumentando a dificuldade na sua identificação (Singer, 1984 e Chamley, 1989). Os factores mais significativos são:

- A selectividade dos minerais à erosão,
- A morfologia, a extensão e a intensidade da erosão na área-fonte. Os materiais podem ser erodidos de solos desenvolvidos em baixo relevo, onde a actividade erosiva é moderada, tendo permitido o desenvolvimento de solos maduros; ou os materiais podem ser erodidos de uma zona de elevado relevo, de modo que as associações argilosas produzidas por forte erosão devem ser equivalentes às produzidas por climas não agressivos (frios e secos) ou quentes e secos
- O tipo de transporte, que tem um efeito selectivo nos padrões deposicionais dos sedimentos finos
- O tamanho inicial das partículas de argila pode ser um importante factor na distribuição dos minerais argilosos nos sedimentos

A mineralogia das argilas pode ser utilizada como uma ferramenta para inferir sobre as condições do ambiente de deposição porque, após o seu enterramento, são esperadas transformações mínimas das argilas. No entanto, essa interpretação deve ser cuidadosa uma vez que podem ocorrer transformações pós-deposicionais. Estas dependem das características da fácies, da evolução pós-deposicional e da mineralogia argilosa original, uma vez que os minerais de avançado estado de meteorização tendem a permanecer inalterados após exposição a diferentes condições climáticas, enquanto os minerais característicos de condições climáticas menos agressivas tendem a ser

instáveis (Thiry, 2000; Singer, 1980). Mesmo sem significativa exposição a condições adversas ou a enterramento, o simples contacto com água meteórica de pH relativamente baixo é capaz de modificar a mineralogia das argilas (Ahlberg *et al.*, 2003).

Nas transformações pós-deposicionais há que ter em conta os processos diagenéticos que ocorrem no sedimento fresco transformando-o numa rocha compacta. Embora não exista dúvida sobre o limite superior da diagénese, existe ainda alguma controvérsia no estabelecimento do limite inferior, ou seja, a fronteira entre a diagénese e o metamorfismo. Actualmente, a maioria dos autores europeus aceita a terminologia proposta por Kübler (1968), considerando a transição entre diagénese e metamorfismo definida pela anquizona e epizona, cujos limites são estabelecidos com base no índice de Kübler (IK), geralmente tomado como índice de cristalinidade da ilite. Para além do critério textural existem outros critérios mineralógicos que respeitam o aparecimento ou o desaparecimento de certos minerais diagnósticos, ou a modificação de certos parâmetros cristaloquímicos de determinados filossilicatos. De acordo com Ortega Huertas (1995), as modificações mais significativas que ocorrem nos minerais argilosos durante a diagénese são:

1. Transformação da esmectite em ilite através de interstratificados ilite-esmectite
2. Progressivo aumento da cristalinidade da ilite (aumento do índice de Kübler) acompanhado do desenvolvimento da fácies ilite-clorite (típica do anquimetamorfismo)
3. Modificação na composição química das ilites com uma evolução de ilite biotítica a ilite muscovítica, que pode ser expressa pela razão $I(002)/I(001)$, ou índice de Esquevin (1969).
4. Desaparecimento de minerais do grupo da caulinite e sua substituição por ilite ou clorite
5. Aumento da ordem tridimensional e modificação de politipos de minerais do grupo da caulinite, da clorite e da mica. Por exemplo, no caso da ilite, o aumento do grau de diagénese supõe a evolução do politipo $1Md$ para $2M$ (Velde, 1965; Dunoyer de Segonzac, 1970; Nieto & Abad, 2007). Na epizona espera-se que todas as micas dioctaédricas ricas em potássio, muscovites ou fengites apresentem o politipo $2M$ (Arostegui, 1991).

Rocha & Gomes (1990) alertam para o facto de que o índice de Kübler, como indicativo do grau de metamorfismo, só deve ser utilizado no contexto geológico da sequência estudada, uma vez que as amostras de níveis de incipiente diagénese podem apresentar valores típicos de anquizona ou epizona devido à presença de ilites detríticas provenientes de áreas metamórficas.

Relativamente ao uso de minerais argilosos como indicadores paleoclimáticos, a interpretação assenta em certos pressupostos e tem algumas limitações, ambos sumariados em Singer (1980) ou Gomes (1988). Em traços gerais, quando se considera as

transformações minerais produzidas exclusivamente sob a acção do clima, observa-se uma zonação que só pode ser olhada a grande escala. Gomes (1988) atribui hidrólise mínima às zonas frias e, portanto, o predomínio da alteração física que favorece a presença de ilite e de clorite. Nas zonas temperadas em que actuam ambas as alterações — física e química — é frequente o aparecimento de vermiculites e de interstratificados. Nas zonas tropicais e mediterrâneas com contrastes sazonais, a hidrólise favorece a neoformação de esmectites. Nas zonas tropicais e equatoriais, muito quentes e húmidas, como a hidrólise é predominante, forma-se caulinite, essencialmente.

A composição e a distribuição dos minerais argilosos detríticos, ainda que influenciadas primariamente pelo clima, não devem ser explicadas exclusivamente com base nele, uma vez que muitos outros factores não climáticos intervêm no processo de geração desses minerais. Assim, tal como apontado por Singer (1984) e Chamley (1981, 1989) os minerais argilosos devem ser explicados à luz conjunta de variados factores tais como, clima, influência da área-fonte, selectividade, extensão e intensidade da erosão, mecanismos de transporte e de deposição, hidrodinamismo, granulometria, grau de diagénese, actividade tectónica, etc. Assim, os minerais argilosos apenas em situações específicas podem constituir bons indicadores paleoclimáticos. É o caso, por exemplo, da paligorskite (Rocha, 1993) ou, circunstancialmente, outros minerais autigénicos (caulinite, sepiolite, ilite, clorite ou esmectite), que são minerais argilosos autigénicos com campos de estabilidade limitados, que podem ser indicadores paleoclimáticos (Gomes, 1988).

Vários autores se têm dedicado ao estudo dos minerais argilosos como indicadores paleoclimáticos, nomeadamente Chamley (1971, 1989), Singer (1980), Gomes (1988) e Thiry (2000). Por exemplo, Chamley (1971) afirma que, em condições de forte hidrólise (em climas de elevadas pluviosidade e temperatura, e em meio marinho de águas quentes), a degradação da ilite leva à formação respectivamente de caulinite e esmectite, enquanto, em condições opostas, de baixas precipitação e temperatura, ou em águas marinhas frias, as ilites são preservadas mantendo uma elevada cristalinidade, acompanhadas de clorite e de esmectite. Desta forma, como é apontado por Rocha (1993), os minerais argilosos em meio marinho podem ser utilizados como indicadores de sucessivos climas que tenham ocorrido num dado domínio continental.

IV. 2. 3. 2 INTERPRETAÇÃO DA MINERALOGIA DAS ARGILAS APLICADA À BACIA ALGARVIA

Passemos agora à interpretação das associações mineralógicas, principalmente de minerais argilosos, encontradas nas diversas unidades ou grupos de unidades anteriormente sistematizadas e que representam as principais matérias primas argilosas do Algarve.

IV. 2. 3. 2. 1 CARBONÍFERO

A Bacia Algarvia assenta num substrato carbonífero dobrado, relativamente monótono nas suas imediações, constituído por sequências alternantes de xistos e grauvaques de baixo grau de metamorfismo que compõem o Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo, ou as formações dos antiformas de Aljezur e Bordeira, na região oeste. A elevada predominância dos xistos e grauvaques das formações de Mira (Namuriano) e Brejeira (Vestefaliano), de características *flysch*, que bordejam a bacia a norte, são as hipóteses mais prováveis como áreas-fonte de materiais para a bacia.

Como se observou na análise mineralógica da fracção fina, as unidades carboníferas contêm, na generalidade, mais de 85 % de ilite sendo os restantes 15 % formados por caulinite e, em menor proporção, por clorite rica em Fe. Uma vez que se trata de argilas residuais resultantes da alteração dos xistos, além dos minerais supostamente detríticos herdados da rocha-mãe (xistos e/ou grauvaques, principalmente), podem conter minerais autigénicos. Tal como proposto por Hendriks *et al.* (1988) a ilite e a clorite rica em Fe constituem produtos inerentes das rochas do soco paleozóico, enquanto a caulinite presente nos xistos argilizados é interpretada como um mineral de neoformação resultante de processos de hidrólise em ambiente terrestre, ácido e bem drenado. A presença de caulinite indica forte alteração química sob clima quente e húmido, pelo menos periodicamente, provavelmente favorecido por processos pedogenéticos. Desta forma a ilite e a clorite constituem os minerais detríticos que por meteorização e erosão da área-fonte podem ser levados pelas redes de drenagem e englobados na bacia sedimentar de forma mais ou menos alterada.

Estes minerais detríticos são caracterizados por clorites bem cristalizadas ricas em Fe e por ilites que apresentam elevada cristalinidade e composição aluminosa (fengítica e muscovítica).

O Índice de Kübler (IK) das ilites, variável entre 0.28 e 0.50, sugere que as unidades carboníferas foram sujeitas a diagénese avançada ou mesmo metamorfismo de muito baixo grau. Uma amostra da Formação de Mira pode mesmo ser considerada de metamorfismo de baixo grau do domínio da anquizona, como tem sido sugerido na literatura, nomeadamente por Munhá (1976, 1990). Estas considerações baseiam-se nos limites estabelecidos por Esquevin (1969) e redefinidos por Kisch (1991) que considera a passagem da diagénese avançada à anquizona definida pelo valor do IK de 0.42 e que a anquizona pode ser subdividida em metamorfismo de muito baixo grau ($0.35 < IK < 0.42$) e em metamorfismo de baixo grau ($0.25 < IK < 0.35$).

Assim, é provável que as ilites detríticas existentes noutras unidades tenham elevada cristalinidade associada a composições aluminosas. No entanto, em relação a este último aspecto, é esperada alguma variação dependendo da própria natureza do material na área fonte, uma vez que, no conjunto limitado de amostras carboníferas analisado, se observou distinção na composição química das ilites das unidades de Mira e de Brejeira. Estas características sugerem que a área-fonte deverá ter estado activa

durante a deposição dos sedimentos na bacia, de modo que as diferenças em certos parâmetros cristaloquímicos observados nas sequências sedimentares são o reflexo das diversas litologias da própria área-fonte.

A ilite e a clorite Fe são os produtos argilosos que caracterizam a área fonte da bacia Algarvia, representando a caulinite presente nas amostras do carbonífero, um mineral de neoformação continental, isto é, posterior. De acordo com a interpretação de vários autores (López Aguayo & Caballero, 1973; Singer, 1984; Andeol, 1985) a associação de minerais argilosos ilite + clorite + caulinite, como a observada nas argilas residuais do carbonífero, é considerada característica de sedimentos nos quais a influência de áreas emersas é evidente.

IV. 2. 3. 2. 2 TRIÁSICO

Na Bacia Algarvia, a distribuição regional de litofácies na sequência estratigráfica foi amplamente controlada por movimentos tectónicos sinsedimentares, relacionados com o levantamento gradual das rochas do soco carbonífero (Marques, 1983) que ocorreu essencialmente durante o Pérmico, idade de que não há registo sedimentar na bacia. Trata-se de uma bacia de *rift* resultante de tectónica distensiva associada à fragmentação da Pangeia e desenvolvimento do ramo W do Neo-Tethys, desde o Triásico inicial ao final do Cretácico (Terrinha, 1998). Desta forma, o início da deposição na bacia sedimentar do Algarve caracterizou-se por um período tectonicamente muito activo, tendo-se criado condições que favoreceram as associações de minerais argilosos detríticos (Chamley, 1989), cuja composição deve ser essencialmente explicada pela mineralogia da área-fonte.

Observando todas as associações de minerais argilosos das unidades da bacia, do Triásico ao Quaternário, a ilite é um mineral ubíquo, geralmente com elevada cristalinidade, como no soco carbonífero, o que favorece a hipótese de controlo da área-fonte sobre as associações de minerais argilosos. A sua presença é atribuída à erosão dos estratos carboníferos sem alteração química importante dos seus constituintes, como já tinha sido apontado por Hendriks *et al.* (1988).

As associações controladas pela área-fonte dependem não só do tipo de rocha aí existente, como do padrão de paleocorrentes (Net *et al.*, 2002). Uma vez que no início da deposição sedimentar o principal padrão de fluxo de sedimentos estava relacionado com sistemas fluviais encaixados no soco carbonífero que transportavam sedimentos para a bacia, este fluxo deve ter fornecido principalmente ilite e também clorite. No entanto, quando se compara a mineralogia das argilas triásicas (Arenitos de Silves) com as do carbonífero, verifica-se que só a ilite foi herdada, não existindo vestígios de clorite. A explicação mais provável remete para as condições climáticas.

O clima do supercontinente Pangeia tem vindo a ser caracterizado como megamonçonal, ou seja, um clima quente e seco com longas estações de aridez

interrompidas por estações chuvosas temporariamente concentradas (Kutzbach & Gallimore, 1989; Parrish, 1993).

Na evolução geodinâmica da Terra, no Triásico superior os mares estão em período de regressão afastando-se do supercontinente Pangeia, o qual é por isso sujeito a pronunciados períodos de secura, especialmente nas áreas entre 40 °N e 40 °S (Hallam, 1985). Durante o Triásico terminal, iniciam-se os movimentos tectónicos distensivos na região correspondente à actual Europa ocidental que foram os precursores da abertura do Atlântico Norte, que em associação com a intensa erosão do soco em meio árido levou à deposição de sedimentos areníticos vermelhos, genericamente designadas por *red beds*, típicos de ambientes continentais áridos.

A fácies de arenitos vermelhos ocorre à escala global e tem vindo a ser estudada por numerosos autores que apontam a ilite como único constituinte argiloso ou, de longe, o mais abundante. Este mineral tem sido explicado como detrítico, podendo existir quer com elevada cristalinidade, quer bastante degradado (Weaver, 1989), e tem vindo a ser interpretado como estando relacionado com processos erosivos sob a acção conjunta de factores climáticos e tectónicos (Millot, 1964, 1967), definidos por climas quentes, com estações secas e pluviosas alternantes, e em ambientes de tectónica activa.

Em períodos de tectónica intensa, como em fases de rejuvenescimento de um continente, a velocidade de erosão é maior e, em geral, modera e mascara possíveis fenómenos de alteração química, contribuindo para a preservação de minerais detríticos. A ausência de interstratificados ilite-esmectite mostra corresponderem a depósitos iniciais de bordadura da bacia (López-Aguayo & Caballero, 1973) formados por minerais herdados sem qualquer alteração química posterior.

A mineralogia média estabelecida para a unidade de Arenitos de Silves, do Triásico, baseou-se apenas nos níveis mais argilosos. Mas, se tivermos em conta os níveis mais grosseiros, de siltíticos a conglomeráticos apresentados na Fig. IV.14, observa-se que, para além da ilite, também ocorre caulinite, embora com percentagens inferiores a 10 %. A caulinite aí presente possui picos bastante agudos indicando elevada cristalinidade, semelhante ao que se verifica nos xistos alterados do Carbonífero. É possível que sejam caulinites detríticas herdadas dos xistos argilizados que devido à grande proximidade da fonte destes sedimentos mais grosseiros, ainda preservem as suas características originais. Por sua vez, os sedimentos mais finos, com a ilite como único constituinte, terão resultado de longos processos erosivos da área-fonte, provavelmente situada a maiores distâncias, em que o longo transporte fluvial terá permitido repetidos ciclos de erosão-sedimentação com a total destruição de outras argilas em meio aquático, para lá da resistente ilite. Outra hipótese é, como são materiais mais grosseiros e, portanto, mais porosos e permeáveis, favorecerem a circulação de fluidos depois da sua deposição, criando condições para a hidrólise da ilite e para a formação de caulinite que não são possíveis nos materiais mais finos e, portanto, impermeáveis.

IV. 2. 3. 2. 3 TRIÁSICO – HETANGIANO

Durante o Triásico superior e o início do Jurássico, a fragmentação inicial (*rifting*) da Pangeia foi acompanhada por um aumento da humidade *onshore* à medida que o mar ia de certa forma invadindo o interior do continente, que levaram à instalação de mares epicontinentais (Manspeizer, 1994; Ahlberg *et al.*, 2002). O desenvolvimento da série de transição Triásico-Jurássico no Algarve, com características clásticas e evaporíticas, está associado à abertura de um domínio tetisiano marinho entre a África e a Europa sendo, portanto, uma série que representa um ambiente de transição entre o continental e o marinho.

Na unidade de Pelitos de Silves mais uma vez se observa o predomínio da ilite, aparecendo clorite e esmectite como acessórios, e só raramente a caulinite. Por um lado, embora a ilite apresente cristalinidade considerada boa, evidencia, na maioria dos casos, forte dispersão nos valores do Índice de Kubler, sugerindo alguma degradação química das ilites em várias amostras, como, aliás, também já tinha sido posto em evidência no trabalho de Hendriks *et al.* (1988). Por outro lado, embora as clorites ricas em Fe bem cristalizadas e, portanto, de provável origem detrítica, sejam evidentes, em algumas amostras ocorrem relativamente mal cristalizadas e com carácter magnesiano. Estas clorites magnesianas parecem existir nas amostras onde as ilites apresentam menores cristalinidades. Acrescente-se que a presença de esmectite dioctaédrica é comum, um mineral que não existe na área-fonte, e que foi registada a presença de outros minerais, embora raros, enriquecidos em magnésio, como é o caso da corrensita e da sepiolite.

Uma origem terrestre da esmectite por degradação da ilite detrítica através de meteorização química ou de processos pedogenéticos não é muito provável uma vez que não foram encontrados interstratificados irregulares de ilite-esmectite que constituem uma evidência clara da degradação da ilite. No entanto, de acordo com Millot (1970), a clorite continental é mais sensível à alteração química e pode ter sido parcialmente transformada em esmectite. No entanto, nas amostras estudadas só se observa raros produtos representativos de estádios intermédios de degradação da clorite, nomeadamente interstratificados de clorite-esmectite e clorite-vermiculite.

A presença de esmectite na unidade de pelitos de Silves é, portanto, considerada de neoformação marinha, num ambiente alcalino com elevadas concentrações de Al e Si. A formação desta esmectite, por transformação química, indica um considerável fornecimento de soluções enriquecidas em iões a partir de áreas continentais, como produtos de hidrólise, nomeadamente Mg, Ca, Si, Na, K (Chamley, 1989). O principal factor na formação das esmectites na diagénese precoce são as trocas elementares proporcionadas entre os sedimentos moles, porosos, e a água do mar, por difusão a partir da interface litosfera-hidrosfera (Meunier, 2005).

A ocorrência de clorite magnésiana e de corrensite tem sido descrita em diferentes contextos geológicos, entre os quais se engloba os ambientes evaporíticos marinhos antigos, sendo muito comum, na Europa ocidental, em sedimentos do início do Mesozóico (Chamley & Debrabant, 1984b; Bodine & Madsen, 1987; Castaño *et al.*, 1987; Rocha, 1993).

A diagénese inicial de séries sedimentares em ambiente marinho apenas dá origem à formação de corrensite e de clorite magnésiana em condições químicas locais especiais, impostas pela intensa evaporação, em termos de pH e de actividade do Mg dissolvido. A fonte de elementos químicos necessária para a cristalização destes minerais em rochas carbonatadas provém quer da dolomite, para fornecimento do Fe e do Mg, quer dos minerais argilosos detríticos dioctaédricos e do quartzo, para fornecimento do Si e do Al. Em geral, a corrensite é considerada como um produto intermédio na formação de clorite magnésiana, cujo mecanismo de formação envolve uma reacção entre o carbonato rico em Mg, usualmente dolomite, e os filossilicatos dioctaédricos em ambientes evaporíticos (Barrenechea *et al.*, 2000; Hillier, 1993; Meunier, 2005).

De acordo com Weaver (1989) a corrensite tanto ocorre nos níveis mais dolomíticos, típicos de águas pouco profundas, onde a evaporação é menor e, por vezes, intermitente, como em níveis representativos de mais avançada evaporação (com anidrite).

A sepiolite é um mineral que ocorre, com grande probabilidade, numa amostra da unidade de pelitos de Silves. Os minerais do grupo da paligorsquite-sepiolite, de estrutura fibrosa, evidenciam diversos modos de ocorrência e de génese (Dias, 1998; Birsoy, 2002), sendo a precipitação directa a partir de soluções enriquecidas em Mg o mecanismo mais frequentemente sugerido (Velde, 1985; Jones & Galán, 1988; Yalçin & Bozkaya, 1995; Meunier, 2005).

Em ambiente lagunar, evaporítico, vários autores (Krumm, 1969; Millot 1964, 1970; López-Aguayo & Caballero, 1973; Fisher & Jeans, 1982; López-Aguayo, 1990, Meunier, 2005) referem a ocorrência de dois grupos de minerais, detríticos e neoformados e de um zonamento na sua distribuição, das margens para o centro da bacia. Nesse zonamento, os sedimentos ricos em ilite, clorite, caulinite, esmectite dioctaédrica (aluminosa) localizam-se nas zonas marginais da bacia, seguindo-se uma zona com paligorsquite alumino-magnésiana e apenas no centro surge a sepiolite, geralmente associada à presença de dolomite. A caulinite detrítica indica processos de erosão química dominante e distância intermédia à área-fonte, enquanto as ilites e clorites detríticas correspondem a processos de erosão física dominante e maior distância à área-fonte, podendo apresentar-se mais degradadas, persistindo, no entanto, pelo ambiente hipersalino ou de mar aberto. A esmectite ocorre em zonas marginais da bacia com deficiente drenagem.

As condições de formação dos minerais argilosos são diferentes consoante a sua posição na bacia, uma vez que da margem para o interior aumenta o pH e as concentrações

de certos iões em solução como Mg, Fe, Ca, K e Na (Krum, 1969). O tipo de mineral argiloso magnesífero precipitado é controlado pelo quimismo dessas águas e por outras reacções minerais ocorrentes durante a diagénese precoce, competindo pelos componentes essenciais para a formação desses minerais. Os campos de estabilidade de formação da esmectite dioctaédrica, paligorskite e sepiolite são dependentes das actividades do Mg, Si, Al e do pH da solução (Birsoy, 2002).

A utilização de diagramas de actividade destes elementos, tal como os propostos por Birsoy (2002), permite constranger possíveis modelos de ocorrências naturais para este grupo de minerais. Por exemplo, tais diagramas mostram que, em soluções pobres em sílica, a formação de sepiolite requer um pH mais elevado do que a paligorskite, ou seja, a maior proporção de sílica, mas com menor actividade do Al, encoraja a formação de sepiolite, o que está de acordo com as observações experimentais de Galán & Castillo (1984) que mostram a precipitação da paligorskite numa gama de pH de 7.7–8.5, e uma de 8.5–9.5 na sepiolite. Tem ainda sido observada uma relação transformacional entre a sepiolite e a esmectite trioctaédrica (Galán & Castillo, 1984) e entre a paligorskite e a esmectite dioctaédrica (Weaver, 1984).

A presença de dolomite, se muito abundante, pode restringir a disponibilidade de Mg necessária para a neoformação dos minerais argilosos, pelo que uma presença simultânea abundante de dolomite e dos referidos minerais argilosos magnesianos reflectirá, por um lado, um periódico (ou mesmo permanente) influxo de água rica em Mg à bacia de evaporação e, por outro, uma menor velocidade de evaporação, o que é comum nos meios em que se formam rochas dolomíticas (Weaver, 1989).

Estas características apontam, além da ocorrência de minerais detríticos herdados (ilite e clorite Fe), para a neoformação de minerais num ambiente propício a fenómenos de hidrólise. De facto, nesta unidade observa-se certa substituição dos minerais argilosos detríticos por esmectite neoformada, que evidencia o início da influência marinha na bacia, como também indica a presença de carbonatos maioritariamente magnesianos (dolomite). Outros minerais neoformados incluem a corrensite, sepiolite e clorite, todos eles magnesianos, o que, em conjunto com a presença de abundante dolomite e, por vezes, anidrite, aponta para um ambiente lagunar evaporítico, como tem vindo a ser afirmado pelos vários autores que estudaram a estratigrafia da região. A presença de clorite em níveis que contêm minerais argilosos neoformados de inquestionável origem marinha, como a corrensite e a esmectite, apontam para a formação ocasional de clorite a partir de soluções enriquecidas em iões num ambiente marinho, o que é reforçado pelo facto destas clorites serem magnesianas, enquanto as clorites detríticas são ricas em Fe.

Na unidade de pelitos de Silves observa-se maior predominância de esmectite e da clorite rica em ferro na região oeste da Bacia Algarvia indicando deposição em zonas intermédias da bacia, enquanto na região mais central e leste da bacia foram observados minerais magnesianos (corrensite, sepiolite e clorite magnesiana), juntamente com

presença mais frequente de anidrite, indicando condições mais hipersalinas ou uma evaporação mais intensa.

Weaver (1989) apresenta uma síntese das associações de minerais argilosos dos sedimentos triásicos, onde refere que a abundância de ilites e de clorites pouco alteradas associada à escassez de caulinite e vermiculite detrítica, confirma a assunção, em particular nas actuais Europa ocidental e África magrebina (regiões onde ocorria um mar de águas pouco profundas, epicontinental), de um clima seco com períodos curtos muito pluviosos, com elevada evaporação. A evaporação das águas marinhas favoreceria a formação de clorite magnesiana a partir de ilites e de clorites detríticas (ricas em Fe) e de esmectites magnesianas, com a formação de sepiolite e de paligorsquite, em consequência da intensa evaporação em águas muito pouco profundas, marginais ou lacustres.

Rocha (1993), no seu trabalho sobre argilas aplicadas a estudos litostratigráficos e paleoambientais na bacia sedimentar de Aveiro, também destaca a presença de minerais magnesianos (corrensite, sepiolite e paligorsquite) associados a ambientes evaporíticos de idade triásica. Inicialmente, a presença de paligorsquite em bacias evaporíticas era apenas reconhecida nas bacias terciárias portuguesas (Dias, 1998) geralmente associadas às formações paleogénicas.

IV. 2. 3. 2. 4 HETANGIANO

O início do Jurássico (Hetangiano) está marcado em toda a bacia por um episódio vulcânico que representa a fase de *rifting* continental e a abertura definitiva do continente ao ambiente marinho, o que até então era apenas um mar epicontinental, confinado e evaporítico. A mineralogia de rocha total e da fracção argilosa é bastante variável devido a todo o tipo de litologias que podem estar englobadas neste complexo. Em termos de minerais argilosos predomina a ilite e a esmectite, ocorrendo ainda caulinite e clorite.

A maior parte das amostras é caracterizada por sedimentos intercalados com cinzas vulcânicas ou mais raramente piroclastos do tipo lapili ou de maior granularidade. De acordo com Meunier (2005), independentemente da sua composição, as cinzas são transformadas em esmectite na presença de água, ou em caulinite, no caso da presença de ácidos orgânicos. Em zonas mais próximas do continente (pântanos) onde existe abundante vegetação que permite a formação de produtos carbonosos durante a diagénese, é provável encontrar abundante caulinite resultante da alteração das cinzas, enquanto em zonas de lagos, lagoas e ambiente marinho pouco profundo ocorre maioritariamente esmectite, muitas vezes levando à formação de bentonites.

O processo provável de formação das esmectites do complexo por alteração das cinzas vulcânicas é o de alteração hidrotermal, que envolve desvitrificação das cinzas, hidratação e posterior cristalização das esmectites. Esta alteração das cinzas ocorre

de forma muito rápida, após algumas horas ou dias (Berry, 1999), mas a transformação de vidro vulcânico em esmectite não ocorre imediatamente na presença de água fresca ou do mar. Meunier (2005) aponta 3 soluções alternativas para a transformação das cinzas: 1) a sua alteração ocorre no momento de deposição em águas mais salinas ou mais alcalinas do que a água do mar, o que significa que as cinzas são transformadas em lagoas onde a evaporação concentra as soluções; 2) antes da deposição, dentro do próprio sistema vulcânico hidrotermal; 3) após deposição, durante o enterramento e a diagénese.

Embora o mecanismo exacto de transformação das cinzas vulcânicas em esmectite ainda permaneça em discussão, Meunier (2005) considera que ainda envolve grandes quantidades de água e amplas superfícies de contacto com o magma, de modo a permitir uma rápida transformação do vidro vulcânico. Este tipo de condições obtém-se frequentemente em sistemas freato-magmáticos, onde as erupções fortemente explosivas produzem grandes quantidades de cinzas misturadas com vapor de água a alta temperatura.

No caso do Algarve, a existência de sistemas vulcânicos freato-magmáticos foi apontada por Martins *et al.* In Terrinha *et al.* (2006), pelo que é provável que o mecanismo referido anteriormente em 1) tenha sido o responsável pela transformação das cinzas em esmectite no Complexo vulcano-sedimentar.

Nas amostras do complexo, além das esmectites dioctaédricas, ocorrem esmectites trioctaédricas magnesianas que evidenciam a ocorrência simultânea do episódio vulcânico com deposição sedimentar em meio evaporítico. Como apontado por Weaver (1989), a maioria das esmectites magnesianas forma-se em meio lagunar evaporítico, onde o Si e o Mg são concentrados durante a evaporação e o pH é relativamente elevado.

Outro mineral que ocorre nesta unidade é a paligorsquite, um mineral fibroso magnésiano cuja génese foi já anteriormente discutida, em conjunto com a sepiolite. Esta amostra com paligorsquite (Tor2) foi recolhida num local muito próximo da amostra Tor1 que contém sepiolite, indicando que a região de Tôr possuía, na passagem Triásico-Hetangiano, condições específicas propícias à formação destes minerais fibrosos magnesianos.

A paligorsquite pode ter uma origem hidrotermal ou formar-se por processos diagenéticos a partir de precursores aluminosos. Os diagramas de estabilidade para a paligorsquite/esmectite sugerem que o aumento na actividade do Mg, do Si ou do pH favorecem a estabilidade da paligorsquite em detrimento da esmectite. Vários autores (Trauth, 1977; Velde, 1985; Meunier, 2005) explicam a transformação da esmectite em paligorsquite em 3 fases: primeiro, a transformação da esmectite dioctaédrica rica em Al-Fe em esmectite rica em Mg e, posteriormente, a transformação destas em paligorsquite. A presença de esmectites magnesianas em amostras do Complexo vulcano-sedimentar permite considerar esta hipótese de génese da paligorsquite através de processos diagenéticos a partir de um precursor esmectítico.

IV. 2. 3. 2. 5 JURÁSSICO MÉDIO-SUPERIOR

Durante o Jurássico inferior, a subida do nível do mar causou um generalizado movimento transgressivo tendo-se, a partir do Sinemuriano, depositado importantes sedimentos carbonatados numa plataforma litoral. O Jurássico é, assim, essencialmente caracterizado por calcários, dolomitos e margas, indicando a instalação definitiva de um ambiente marinho na Bacia Algarvia com a ocorrência de vários episódios de transgressão-regressão. Dois importantes hiatos ocorreram entre as unidades jurássicas, uma durante o Aaleniano, e a outra do Caloviano superior ao Oxfordiano médio, devido a eventos de *uplift* associados a episódios de tectónica compressiva.

Os minerais argilosos detríticos presentes nas unidades jurássicas são mais diversificados do que na unidade de Pelitos de Silves, sendo maioritariamente constituídos por ilite de elevada cristalinidade e de composição muscovítica, mas também com importante caulinite e clorite, enquanto na unidade anterior eram essencialmente por ilite e por apenas rara clorite e caulinite vestigial. A associação ilite, caulinite e clorite, de acordo com a interpretação de vários autores (López Aguayo & Caballero, 1973; Singer, 1984; Andeol, 1985), indica forte influência das áreas emersas.

A maior proporção de caulinite nestas unidades jurássicas do que na passagem Triásico-Jurássico sugere que estes materiais detríticos provêm da meteorização das rochas da área fonte (xistos e grauvaques), sob condições de clima fortemente hidrolizante (como elevada pluviosidade e temperatura) responsáveis pela degradação da ilite e pela formação de caulinite (Milot, 1967). A presença de caulinite de origem continental nas unidades estudadas documenta, muito provavelmente, a regressão do nível do mar que ocorreu entre o Caloviano superior e o Oxfordiano médio, como já havia sido apontado por Hendriks *et al.* (1988). De facto, não só a grande maioria das amostras recolhidas de idade jurássica provêm da unidade imediatamente anterior ao referido hiato, como também as evidências mineralógicas do episódio regressivo estão bem marcadas na média estabelecida para a mineralogia das unidades jurássicas (veja-se Fig. IV.31).

Chamley (1989) refere que a relativa abundância de caulinite durante o Jurássico sugere a existência de condições quentes e pluviosas prevalecentes ao longo de praticamente todo o ano nas massas continentais. Weaver (1989) refere que a caulinite, embora seja um constituinte menor nos sedimentos do sudoeste Europeu, é relativamente abundante na Europa setentrional e oriental, atribuindo tal facto a um clima mais pluvioso como reflexo de uma maior influência oceânica.

O conteúdo das amostras jurássicas em esmectite aumentou ligeiramente em relação ao das amostras do Triásico-Jurássico, indicando suave incremento nos minerais de neoformação marinha comparativamente aos detríticos, o que é esperado, visto, neste período, o contacto com a água do mar ser efectuado de uma forma mais efectiva e

permanente. Outras unidades margosas jurássicas representativas de períodos mais transgressivos devem ser mais enriquecidas em esmectite, tal como sugere Hendriks *et al.* (1988). Os minerais autigénicos magnesianos (clorite, corrensita, sepiolite e paligorskite) observados nas unidades da transição Triásico-Jurássico, não ocorrem nas margas do Jurássico médio e superior.

A presença de alguns interstratificados, embora raros, de clorite-vermiculite e de clorite-esmectite, podem representar estádios intermédios da degradação da clorite.

Embora a interpretação esteja apenas a ser efectuada com base na mineralogia média obtida nos níveis mais finos, o Jurássico é fundamentalmente constituído por alternância de margas e de calcários, estes últimos com maior percentagem de esmectite associada a maior conteúdo em calcite, como se observa nas amostras Te3 e Te5 da Fig. IV.25. Chamley (1989) sugere que os repetidos ciclos de sedimentos alternadamente mais calcários ou mais margosos, muito comuns no Mesozóico, sugerem uma forte dependência de variações climáticas, com os níveis mais calcários a apresentarem maior conteúdo em esmectite, o que corresponde a uma evolução das condições climáticas no sentido da existência de uma estação mais seca e fria alternante com outra mais quente e pluviosa.

IV. 2. 3. 2. 6 CRETÁCICO

A sedimentação cretácica ocorreu em ambientes de deposição carbonatados, variáveis de lagunares a marinhos, ao longo de 3 ciclos transgressivos-regressivos. Estes ciclos foram por duas vezes interrompidos (no final do Berriasiano e no Barremiano) por instabilidade tectónica com movimentação compressiva, o que originou lacunas no registo estratigráfico no Algarve Ocidental e parte do Algarve Oriental, e por descargas fluviais siliciclásticas no Algarve Central (Formação de Sobral) e no Algarve Oriental (Arenitos de fácies *wealdien*), testemunhando uma desestabilização local dos terrenos.

A mineralogia das fácies detríticas mostra bem a sua componente siliciclástica, sendo o quartzo o constituinte fundamental das argilas. Do ponto de vista dos minerais argilosos, embora a illite continue a ser o mineral predominante, a caulinite adquire proporções consideráveis (> 30 %). Apenas vestigialmente ocorre clorite e vermiculite.

A associação illite + caulinite acompanhada por hidróxidos de Fe (goetite) tem sido interpretada desde Millot (1964) como sendo uma “fácies siderolítica” geneticamente relacionada com erosão e transporte de laterites em climas tropicais.

O período Cretácico, sobretudo o Cretácico inferior, caracteriza-se pelo registo de condições climáticas tropicais a subtropicais que indicia um aquecimento global. A regressão ocorrida no Cretácico inferior obrigou a sedimentação marinha, no território europeu, a ficar restringida a algumas bacias de *rift*, seguindo-se uma subida gradual do nível do mar que culminou numa transgressão epicontinental ainda mais importante do

que a observada no Jurássico. Esta transgressão levou a maior parte do terreno europeu a ficar imerso, representando a Península Ibérica uma das principais ilhas (Rocha, 1993).

Durante o período regressivo em que vastas áreas ficaram expostas a intensa meteorização sob condições climáticas quentes e pluviosas (clima tropical a subtropical), foram criadas condições favoráveis a forte hidrólise da rocha da área fonte (xistos e grauvaques) com formação de abundante caulinite, mas em regra acompanhada por igualmente importante illite, o que indica que a meteorização química não teve características extremas, e com a deposição a efectuar-se em meios predominantemente continentais (Weaver, 1989). Na Europa ocidental o segmento inferior do Cretácico inferior corresponde, em regra, à denominada “fácies *wealdien*” caracterizada primariamente por sedimentos continentais (fluviais) e lacustres, nos quais a caulinite é o mineral argiloso predominante, acompanhada essencialmente por illite (Milot, 1964; López-Aguayo, 1973; Thiry & Jacquin, 1993), originando importantes depósitos de caulino, muitas vezes explorados.

A presença de vermiculite nas amostras siliciclásticas do Cretácico indica provavelmente a degradação da clorite em ambiente terrestre (Hendriks *et al.*, 1988). A vermiculite pode ser formada durante exposição sub-aérea por degradação de micas ou clorites por processos pedogenéticos. Nas amostras localizadas mais a leste na bacia observa-se, além da vermiculite, alguns interstratificados com illite (illite-esmectite, illite-vermiculite, illite-clorite?), que põem em evidência uma certa degradação de algumas illites, embora a maioria conserve boa cristalinidade.

Nas unidades margosas do Cretácico, depositadas em ambiente carbonatado lagunar, a illite volta a ser o constituinte essencial, sendo a caulinite e a clorite meramente subordinadas. Esta associação tem obviamente menor influência continental do que nas unidades anteriores, embora, tal como apontam Palomo *et al.* (1985), Palomo (1987) e Ortega Huertas *et al.* (1991), a associação desses três minerais indica ainda influência da área emersa. Apenas vestigialmente ocorre esmectite, mas a abundância de carbonatos denota o seu ambiente marinho.

IV. 2. 3. 2. 7 PALEOGÉNICO (?) – MIOCÉNICO

Durante o Cretácico superior e o Paleogénico ocorreu intenso tectonismo positivo, com emersão e carsificação intensa das unidades cretácicas, seguida de uma fase transgressiva que levou à definição de uma paleoplataforma de abrasão marinha sobre a qual, já no Miocénico (Paleogénico?), se depositaram os primeiros sedimentos cenozóicos. A deposição foi inicialmente carbonatada (Formação de Lagos-Portimão), tendo depois evoluído para detrítica (Formação de Cacela). A primeira sequência representa os sedimentos formados durante a grande transgressão, enquanto a segunda, separada da primeira por uma regressão, representa os sedimentos acumulados durante uma

transgressão menor seguida de regressão. A Bacia Cenozóica Algarvia desenvolve-se sobre a Bacia Mesozóica (Terrinha, 1998).

Os sedimentos miocénicos da Formação de Cacela foram estudados depositados em ambiente marinho pouco profundo, confinado, com influências continentais e marinhas, sendo formados por percentagens semelhantes de illite, caulinite e esmectite. A elevada percentagem de esmectite indica intensa neoformação em ambiente marinho, embora a proporção de minerais detríticos seja consideravelmente superior. A clorite está ausente dos sedimentos miocénicos.

As variações do nível do mar podem ser um elemento importante para explicar certas variações observadas na mineralogia das argilas. Em épocas de abaixamento do nível do mar, o aumento do gradiente detrítico transportado pelos rios pode ser responsável pelo aumento da proporção de caulinite nos sedimentos costeiros, uma vez que os rios podem causar mais desgaste da cobertura preexistente nas áreas-fonte e uma importante mobilização e redeposição de sedimentos previamente formados (Thiry and Jacquin, 1993; Gibson *et al.*, 2000). A ocorrência de uma sucessão siderolítica cretácica, muito rica em caulinite, que funciona como substrato da bacia cenozóica e como deposição miocénica, remobiliza grande parte deste material, sendo esperado um enriquecimento dos sedimentos em caulinite nos depósitos formados durante um abaixamento do nível do mar (Dinis & Soares, 2007).

Pelo contrário, os depósitos neogénicos formados durante os períodos transgressivos contêm menos caulinite porque há menor *input* sedimentar através dos rios. No entanto, durante as fases de deposição progradante, os depósitos também podem conter elevada percentagem de caulinite, especialmente se os terrenos cretácicos circundantes forem a fonte dos sedimentos, e se estiverem numa região mais proximal. Tendo em conta a granularidade da caulinite, geralmente tende a depositar-se relativamente próximo da fonte de alimentação, pelo que o seu conteúdo nos sedimentos diminui de uma zona marginal da bacia para um meio mais marinho (Chamley, 1989).

Os sedimentos da Formação de Cacela analisados neste trabalho foram depositados numa fase de estabilização do nível do mar, numa sequência progradante que precede o rápido recuo da linha de costa (veja-se secção II.3.2.3.2). Como foi referido anteriormente, a influência continental ainda é grande neste tipo de deposição e sendo provável a presença de grandes quantidades de caulinite. Desta forma, a associação mineralógica presente na unidade miocénica explica-se em parte pela influência marinha com neoformação de esmectite e, no restante, através da influência continental com acarreo detrítico pelos rios e cuja proveniência do material detrítico terá, pelo menos em grande parte, sido devida à meteorização da cobertura siderolítica do Cretácico.

Nos trabalhos sobre as associações de minerais argilosos existentes nas Cordilheiras Béticas (SE Espanha), também é proposto que a associação caulinite + illite + esmectite nos sedimentos indique importantes processos de carsificação e pedogénese

nas áreas-fonte, sugerindo uma deposição marinha pontualmente afectada por áreas emergentes locais (Palomo, 1987; Vera *et al.*, 1989).

IV. 2. 3. 2. 8 PLIOCÉNICO – QUATERNÁRIO

Nas unidades do Pliocénico e do Quaternário, a fracção argilosa é quase exclusivamente constituída por minerais detríticos, sobretudo ilite no Pliocénico e ilite + caulinite no Quaternário, inferindo-se que os seus sedimentos tenham sido depositados em fase regressiva com evolução para sedimentação continental. Raramente ocorrem esmectite, clorite ou interstratificados clorite-vermiculite e ilite-vermiculite, representando estes últimos a meteorização da clorite e da ilite em meio continental. Nas duas unidades quaternárias observa-se grande variação nas proporções de ilite e de caulinite nas diferentes amostras, provavelmente relacionada com a diferente composição da área-fonte dos sedimentos. As amostras provêm de variadas localizações geográficas dentro da bacia, sendo possivelmente mais enriquecidas em caulinite quando os materiais detríticos provêm maioritariamente das formações cretácicas e com maior proporção em ilite no caso de provirem maioritariamente dos xistos ilíticos do Carbonífero.

Principalmente na unidade de cascalheiras e nos terraços do Holocénico observa-se, em algumas amostras, a presença de esmectite que indica alguma influência do meio marinho. De facto, no Holocénico ocorreu uma transgressão que depois estabilizou, dando origem a um novo aumento da sedimentação fluvial em detrimento da influência marinha.

O Holocénico representa um período interglaciar em que a ocorrência de pequenas variações climáticas se torna possível, embora não devam ser tão pronunciadas quanto as que ocorrem entre períodos glaciares e interglaciares. Essas variações climáticas podem igualmente afectar a deposição de argilas. Nas fácies aluviais, um aumento na razão ilite/caulinite sugere uma evolução para condições mais áridas, enquanto o aumento da caulinite sugere condições mais húmidas que favorecem a lixiviação da maioria dos cátions, resultando a caulinite como mineral residual. Até que ponto as variações ilite/caulinite nas unidades Quaternárias apresentam meramente diferenças composicionais da fonte, ou a possibilidade de alguma influência de variações climáticas, é difícil saber. No entanto, como as variações na mineralogia ocorrem de forma mais pronunciada na mesma unidade do que entre as duas unidades onde as variações climáticas poderiam ser maiores, o Plistocénico marcado por arrefecimento e o Holocénico por aquecimento, é provável que essas variações sejam apenas devidas a diferenças composicionais da fonte.

Resumidamente, a partir da análise da mineralogia global dos níveis argilosos da bacia algarvia, observa-se que em todas as associações de minerais argilosos dos diferentes níveis, predomina a ilite com boa cristalinidade geral. Esta ilite foi

interpretada como sendo um mineral detrítico proveniente da meteorização dos xistos e dos grauvaques (ricos em ilite) que constituem o substrato carbonífero da bacia. Outro mineral detrítico presente em várias associações, embora vulgarmente em percentagem reduzida, é a clorite rica em ferro que é constituinte inerente da área-fonte.

A caulinite representa um produto de neoformação continental gerado em condições hidrolisantes, tanto mais frequente quanto maior a proximidade à área-fonte. Nas unidades do Triásico, Cretácico, Pliocénico e Quaternário foram encontradas associações argilosas maioritariamente detríticas e de neoformação continental.

Nas unidades Triásico-Hetangiano, Jurássico médio-superior e Miocénico, ocorrem minerais argilosos detríticos de origem continental, coexistindo com minerais argilosos neoformados de origem marinha, sobretudo as esmectites, indiciando a formação destes sedimentos em meio marinho, com maior ou menor influência continental. A modificação na média de concentração de minerais argilosos detríticos e neoformados reflecte o controlo dos movimentos tectónicos sinsedimentares bem como as transgressões e regressões durante a deposição.

Exclusivamente nas unidades Triásico-Hetangiano ocorrem, para além da esmectite aluminosa, outros minerais neoformados em meio lagunar evaporítico, designadamente os minerais argilosos magnesianos: esmectite, clorite, corrensite, sepiolite e paligorsquite, indicando meios especiais de concentração de soluções magnesianas por elevada evaporação.

Relativamente à mineralogia de rocha total, as características mais diagnosticantes das unidades de transição Triásico-Hetangiano são a presença de abundante dolomite, geralmente o carbonato dominante, bem como de hematite que, embora acessório, tem uma presença constante, apontando para a formação destes sedimentos em ambientes oxidantes. Em todas as outras unidades, a goetite é a fase rica em Fe quase exclusivamente presente, e o carbonato essencial é a calcite que existe nas unidades margosas do Jurássico e Cretácico.

IV. 3 GEOQUÍMICA

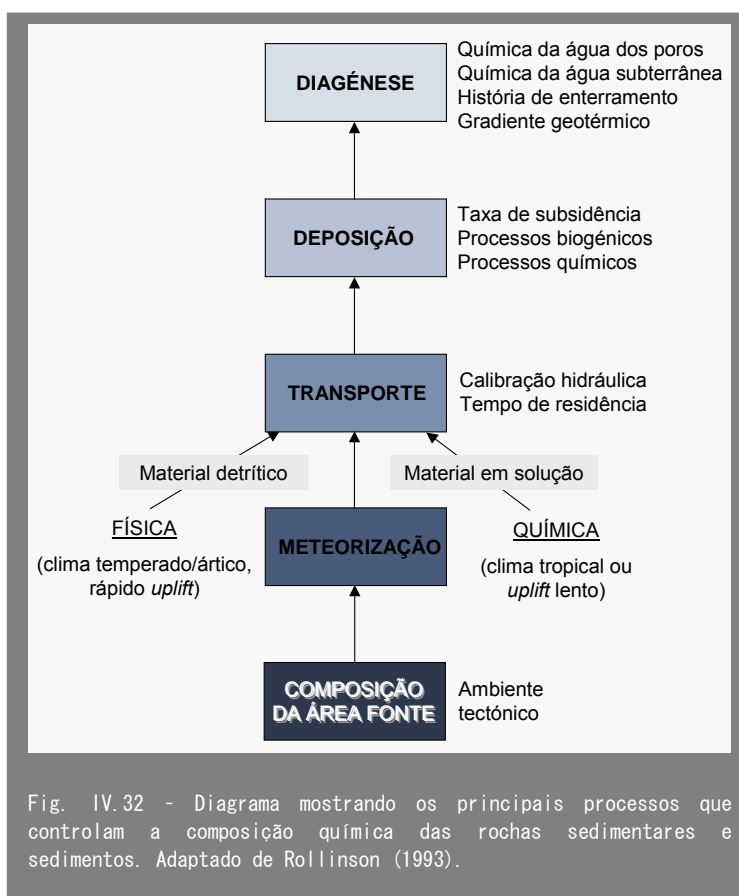
Esta secção, dedicada à geoquímica das matérias primas, é composta por duas partes, a primeira com algumas considerações teóricas e a segunda com a apresentação e a discussão dos resultados. Na primeira, serão feitas algumas considerações acerca dos processos que podem controlar a composição química dos sedimentos, bem como sobre a metodologia multivariada de análise de dados. Na segunda, serão estudadas as variações intra- e inter-depósitos argilosos, bem como os processos responsáveis por essa variabilidade e, por fim, tentar-se-á definir alguns indicadores geoquímicos que possibilitem a distinção das diversas unidades geológicas ou grupos delas. Pretende-se, deste modo, possibilitar a comparação com cerâmicas antigas em futuros estudos de proveniência, no domínio da arqueometria.

IV. 3. 1 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

IV. 3. 1. 1 GEOQUÍMICA SEDIMENTAR

Os sedimentos argilosos formam-se como consequência da meteorização e erosão das rochas da crosta continental superior, que é essencialmente constituída por rochas plutónicas. Por esse motivo, o principal factor que controla a composição química dos sedimentos é a própria composição da área-fonte. No entanto, esta pode ser grandemente modificada por processos subsequentes, durante a meteorização, erosão, transporte, deposição e diagénese, como mostra o esquema da Fig. IV.32.

A composição da área-fonte depende do ambiente tectónico; as condições de meteorização (física e química) podem deixar a sua assinatura no sedimento permitindo o seu reconhecimento; durante o transporte, e dependendo do tempo e da força dos agentes transportadores, podem ocorrer modificações químicas significativas que originam a concentração de alguns elementos traço na componente argilosa e nos minerais pesados, enquanto outros são diluídos na fracção grosseira rica em quartzo; as modificações químicas e biogénicas ocorridas durante a deposição dependem do ambiente de deposição que é controlado pela taxa de subsidência. Os processos químicos e bioquímicos controlam a solubilidade dos elementos na água do mar, pelo que a meteorização submarina e as condições redox são igualmente importantes para tipos particulares de sedimentos. Os processos pós-deposicionais (diagénese) dependem de numerosos factores e são mais bem investigados através de isótopos estáveis de oxigénio, de hidrogénio e de carbono.



A meteorização química é o principal processo responsável pela destruição dos feldspatos em larga escala e pela concomitante produção de minerais argilosos secundários (Nesbitt, 2003), enquanto a meteorização física origina a desagregação, mas não a formação, de novos minerais.

A erosão e a calibração durante o transporte dos materiais produzidos nos perfis de meteorização originam areias, incorporando preferencialmente os minerais mais grosseiros, e argilas que englobam fundamentalmente os minerais argilosos secundários. Ambos os sedimentos sofrem diagênese, durante o enterramento, que inclui a cimentação (formação de SiO_2 e carbonatos) e a conversão de associações minerais menos estáveis para mais estáveis, geralmente acompanhadas por metassomatismo, especialmente de K. Por este processo os produtos de alteração dos feldspatos (caulinite) são convertidos em ilite e em muscovite, e os feldspatos ricos em Ca podem ser alterados para albite e para feldspato K. Estes sinais podem ser reconhecidos nas areias e nas argilas (Nesbitt, 2003, McLennan *et al.*, 2003).

O efeito da composição da área-fonte e dos processos de meteorização, transporte, deposição e diagênese na composição química dos sedimentos siliciclásticos são resumidos em seguida.

Composição da área-fonte

As abundâncias de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 e CaO permitem, grosso modo, distinguir entre fontes máficas e félsicas mas a identificação das áreas-fonte com base exclusiva nos elementos maiores é difícil porque estes são significativamente redistribuídos durante os processos sedimentares e porque as fontes podem ser semelhantes na sua composição, ou resultar de misturas que estes elementos não permitem decompor.

Torna-se, então, necessário recorrer a certos elementos traço com características particulares que podem dar informação mais pertinente.

Para uma maior compreensão das particularidades dos elementos traço (apenas os analisados neste estudo) e o tipo de informação que podem fornecer, apresenta-se no Quadro IV.8 a forma como são geralmente classificados, de acordo com vários aspectos (Rollinson, 1993).

Quadro IV.8 - Classificação dos elementos traço segundo vários aspectos. Apenas se apresenta como exemplo os elementos estudados.

ASPECTOS A QUE SE REFERE A CLASSIFICAÇÃO	CLASSIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS
Posição na tabela periódica (nº atómico)	<ul style="list-style-type: none"> Grupo de <u>Lantanídeos</u> ou <u>terras raras (TR)</u> formados por 15 elementos, a que se atribui diferente designação consoante o nº atómico: <ul style="list-style-type: none"> – TR leves - La (57) ao Nd (60); – TR intermédias - Sm (62) ao Ho (67) – TR pesadas - Er (68) ao Lu (71)
	<ul style="list-style-type: none"> <u>Metais de transição</u>: Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Zn
	<ul style="list-style-type: none"> <u>Metais alcalinos</u>: Na, K, Rb, Cs
	<ul style="list-style-type: none"> <u>Metais alcalino-terrosos</u>: Ba
Comportamento nos sistemas magmáticos	<ul style="list-style-type: none"> <u>Elementos compatíveis</u>, que se concentram preferencialmente na fase sólida (mineral), nos processos de fusão e cristalização fraccionada. Co, Zn, Cr, Mn
	<ul style="list-style-type: none"> <u>Elementos incompatíveis</u>, que permanecem na fase líquida (fundido). Estes podem ser subdivididos, com base na sua razão carga/tamanho ou potencial iónico (<i>field strength</i>) em: <ul style="list-style-type: none"> – HFS (<i>high field strength</i>), pequenos catiões altamente carregados: Th, Ta, Zr, Hf, U, Ti, TR, Sc – LFS (<i>Low field strength</i>) ou LIL (<i>large ion lithophile</i>), grandes catiões de pequena carga: Cs, Rb, K, Ba
Mobilidade	<ul style="list-style-type: none"> <u>Elementos imóveis</u>: TR, Th, Sc, Zr, Hf, Ta, Ti, P, Co, Cr
	<ul style="list-style-type: none"> <u>Elementos móveis</u>: Cs, K, Rb, Ba, Mn, Zn, Cu

Em cada um dos grupos de TR e metais de transição, os elementos possuem propriedades químicas semelhantes e, por esse motivo, espera-se que evidenciem um comportamento geoquímico semelhante. No entanto, isto nem sempre é verdadeiro porque os processos geológicos retiram exactamente vantagem das diferenças subtis entre os elementos, o que pode resultar na sua fraccionação relativamente a outros. Esta particularidade é importante porque permite investigar e quantificar o processo geológico que originou a fraccionação (Rollinson, 1993).

As terras raras (TR) possuem propriedades físicas e químicas muito semelhantes entre si como resultado da natureza das suas configurações electrónicas. Ocorrem normalmente na forma iónica X^{3+} e caracterizam-se por um decréscimo do raio iónico com o aumento do número atómico. As pequenas diferenças existentes entre as TR originam diferenças no seu comportamento em resposta ao ambiente químico, permitindo que determinados processos originem a sua fraccionação. Existem cada vez mais evidências de que durante os processos supergénicos as TR podem ser mobilizadas e fraccionadas (Nesbitt, 1979; Braun *et al.*, 1990; Prudêncio *et al.*, 1995) apesar de serem normalmente consideradas imóveis.

A mobilização das TR em ambientes superficiais pode originar um fraccionamento entre as TR leves (TRL) e as TR pesadas (TRP), devido ao facto de as TRP formarem complexos solúveis mais estáveis do que as TRL. De acordo com vários autores (Nesbitt, 1979; Humphris, 1984; Prudêncio *et al.*, 1993), a mobilização das TR durante os processos de meteorização resulta de diferentes factores, tais como a constituição da rocha inicial e a sua distribuição nas fases minerais constituintes, as condições físico-químicas, a aptidão dos fluidos circulantes para transportarem as TR libertadas para fora do sistema e a capacidade dos minerais secundários para acomodarem as TR libertadas dos minerais originais.

Um exemplo usual é o das anomalias de Ce que se formam num padrão de TR aproximadamente uniforme como resultado de, em condições oxidantes, o Ce poder existir no estado tetravalente o que leva à formação de óxidos e de hidróxidos de Ce muito insolúveis. Desta forma, o Ce pode ser incorporado em diferentes minerais secundários e empobrecido ou enriquecido durante os processos geoquímicos (Wood & Williams-Jones, 1994; Prudêncio *et al.*, 1995).

Embora a concentração de elementos traço nos sedimentos resulte da competição de várias influências, o controlo dominante é exercido pela composição original das rochas ou proveniência (McLennan, 1989; Heins, 1993; Palomares & Arribas, 1993; Nesbitt, 2003; McLennan *et al.*, 2003).

A proveniência das rochas sedimentares pode ser muito complexa, não só porque é provável existir uma mistura de componentes com história diversa, mas também porque os processos sedimentares causam por vezes modificações profundas que têm que ser consideradas na interpretação geoquímica. Assim, embora as rochas sedimentares

terrígenas contenham o registo da sua proveniência e dos processos ocorridos durante a evolução sedimentar, na maioria dos casos, os “sinais” da proveniência e dos processos são complexos.

Como a meteorização física, que conduz à desagregação das rochas cristalinas, não produz novos minerais, a mineralogia da fonte será reflectida nas areias e nas argilas dela derivadas (Nesbitt & Young, 1996), pelo que os produtos siliciclásticos produzidos por meteorização física constituem os principais alvos para a determinação da proveniência das rochas sedimentares. Os sedimentos químicos são mais capazes de reflectir a composição da água do mar a partir da qual precipitam.

Nos sedimentos terrígenos, alguns elementos químicos são transportados em proporções mais ou menos inalteradas para a bacia de sedimentação (Bathia & Crook, 1986; Taylor & McLennan, 1985; McLennan *et al.*, 1993), permitindo que a partir das suas relações se faça inferências sobre a proveniência e sobre as histórias diagenética e tectónica das rochas sedimentares.

Dos elementos traço sensíveis à natureza da área-fonte, os imóveis são considerados os melhores indicadores das áreas-fonte e dos ambientes tectónicos específicos, sendo os mais importantes as terras raras (TR), o Th e o Sc e, em menor extensão, o Cr e o Co (Taylor & McLennan, 1985; McLennan, 1989; McLennan *et al.*, 1993). Estes elementos têm em comum os factos de existirem em muito baixas concentrações nas águas do mar e dos rios, de terem baixos tempos de residência nos oceanos e de as suas razões elementares não serem afectadas pela diagénese ou pelo metamorfismo. Trata-se de elementos que ficam retidos em materiais particulares e não são libertados para a solução e, desta forma, são transportados exclusivamente na fracção terrígena do sedimento, reflectindo a composição química da área-fonte (Fleet, 1984; Rollinson, 1993; Taylor & McLennan, 1985; McLennan *et al.*, 2003).

Os padrões de TR (normalizadas para os condritos) típicos da crosta continental superior e dos basaltos médios oceânicos têm formas distintas que podem ser rapidamente distinguidas. A distribuição das TR da média dos argilitos é amplamente aceite como sendo paralela ao padrão de TR da crosta continental superior (Taylor & McLennan, 1985) que, para além de enriquecimento em TRL relativamente às TRP, apresenta uma anomalia negativa de Eu.

As características mais úteis das TR quando se investiga a proveniência dos materiais, são o grau de enriquecimento em TRL relativamente às TR médias (TRM) e TRP — por exemplo, as razões La_N/Sm_N , La_N/Yb_N que reflectem enriquecimento em elementos LIL ou fontes empobrecidas que sofreram fraccionação da granada alures na sua história ígnea — e o grau de enriquecimento ou de empobrecimento em Eu (anomalia de Eu, que indica a fraccionação do feldspato durante a história magmática das fontes).

A distribuição dos elementos traço ferromagnesianos (Cr, Co, Sc) tem vindo a ser aplicada com sucesso em estudos de proveniência para monitorizar as fontes máficas. O enriquecimento de Cr relativamente a outros elementos ferromagnesianos é indicador de

cromite detrítica e as razões Th/Cr, Th/Sc, La/Sc, etc., representam a relação dos elementos fortemente incompatíveis relativamente aos elementos compatíveis ou fracamente incompatíveis, como o Sc (Condie & Wronkiewicz, 1990; McLennan & Taylor, 1991; McLennan *et al.*, 1993). Tal facto indica que uma maior riqueza em elementos incompatíveis está relacionada com uma fonte mais félsica, assim como o aumento da proporção em elementos compatíveis sugere uma fonte mais máfica. Para além destas, outras razões, como Ti/Zr, Zr/Sc, têm ajudado a distinguir fontes mais ou menos evoluídas e a discriminar rochas sedimentares de diferentes ambientes tectónicos.

Os diagramas bivariados de elementos traço, ou de razões entre eles, são principalmente usados para detectar processos de mistura em sedimentos. O uso de razões elimina efeitos de concentração – diluição que podem ser introduzidos pela mobilidade de outros elementos (Fralick, 2003). Norman & De Deckker (1990) sugerem que as correlações lineares entre diversos grupos de elementos podem ser tomadas como indicativas de mistura de dois componentes sedimentares.

Avaliação do grau de meteorização

A meteorização química é um processo que pode influenciar grandemente a geoquímica dos sedimentos terrígenos, uma vez que origina a dissolução preferencial de determinados elementos (Na, K, Ca dos feldspatos), de onde resulta instabilidade e consequente formação de minerais secundários, como os minerais argilosos e os óxidos e hidróxidos.

Ignorando o quartzo que é um elemento fortemente resistente, a crosta superior é formada por cerca de 70 % de feldspatos, pelo que a sua meteorização é dominada pela alteração desses minerais (Taylor & McLennan, 1985; Nesbitt & Young, 1984). Assim, a maior parte do efeito da meteorização química na composição de elementos maiores pode ser avaliada no sistema geoquímico Al_2O_3 –(CaO+Na₂)–K₂O através do diagrama ternário dos feldspatos (Nesbitt & Young, 1984; Nesbitt, 2003; McLennan *et al.*, 2003).

Nas rochas graníticas, a meteorização dos feldspatos liberta SiO₂ (aquoso) rapidamente para a solução, tornando-a saturada em quartzo. Uma vez saturado, não se dissolve e, portanto, é acumulado nos perfis de meteorização química como fase residual. Pelo contrário, os feldspatos são continuamente alterados e transformados em minerais de argila (Nesbitt *et al.*, 1997). É por esse motivo que o estudo dos padrões de meteorização química das rochas sedimentares é feito através do estabelecimento dos padrões e das taxas de meteorização química dos feldspatos.

O diagrama ternário Al_2O_3 –(CaO+Na₂)–K₂O (ou, simplificando, A–CN–K) é especialmente útil para avaliar os processos de meteorização, de calibração sedimentar e na identificação de certos processos pós-deposicionais como o metassomatismo potássico (Nesbitt, 2003; McLennan *et al.*, 2003).

Para a construção do diagrama dos feldspatos as concentrações de elementos maiores são convertidas para percentagens molares de óxidos, devendo o CaO ser apenas o correspondente ao dos silicatos (Fedo *et al.*, 1995).

O grau de meteorização é também usualmente avaliado e quantificado pelo Índice Químico de Alteração (IQA) (*Chemical Index of Alteration* – CIA) (Nesbitt & Young, 1984; Nesbitt *et al.*, 1996):

$$IQA = 100 \times [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)]$$

Os valores de IQA variam tipicamente desde cerca de 50, para a maioria das rochas ígneas não alteradas e para as rochas metamórficas, até 100, para os resíduos aluminossilicatados puros, como o caulino.

O CaO utilizado na formulação de IQA corresponde, mais uma vez, apenas ao cálcio associado aos minerais silicatados, razão por que tem que se fazer correcções na composição química total para determinar o CaO associado aos carbonatos, principalmente quando estes minerais constituem detritos importantes das rochas sedimentares. O método mais simples para fazer esta correcção é assumir que todo o CO₂ está inteiramente associado aos carbonatos.

A forma como este reduzido esquema de meteorização, fornecido pelo diagrama dos feldspatos e pelo IQA pode ser aplicado às rochas sedimentares, não é muito linear (McLennan, 1993, Nesbitt *et al.*, 1996, 1997; Young & Nesbitt, 1998).

Calibração Sedimentar

Durante o transporte sedimentar (no ar ou na água) ocorre separação dos minerais por tamanho, densidade e forma. Com o aumento da maturidade textural dos arenitos, as concentrações de quartzo e feldspato aumentam tipicamente à custa da fracção argilosa, com aumento da razão SiO₂/Al₂O₃ e com diminuição da concentração da maioria dos elementos traço. Por outro lado, a razão K₂O/Na₂O aumenta porque a plagioclase é menos estável do que o feldspato K durante a meteorização e o transporte.

No diagrama A–CN–K o efeito da calibração pode ser visto por uma divergência relativamente às linhas tendenciais da meteorização. No entanto, é difícil este processo ser diferenciado da meteorização com base no registo dos elementos maiores porque esta continua durante o transporte (Johnsson, 1993).

A calibração sedimentar, por constante transformação dos sedimentos, provoca um enriquecimento das areias em minerais pesados (zircão, monazite, magnetite), bem como nos elementos traço a eles associados (McLennan *et al.*, 1993; McLennan, 2001). Esse efeito pode ser estudado por gráficos binários através de razões em que intervenham elementos possivelmente englobados nos minerais pesados (por exemplo, Th/Sc versus Zr/Sc), através de uma inflexão na linha de correlação entre os eixos. Outros elementos

que podem ser afectados da mesma maneira incluem o Hf e o Zr (zircão), Ti (ilmenite, titanite, rutilo), Cr (cromite) e Th (monazite). Para além destes elementos, os minerais pesados também estão muito enriquecidos em TR (McLennan, 1989).

Os processos eólicos são especialmente eficientes no transporte de minerais pesados, principalmente de zircão (Taylor *et al.*, 1983; McLennan, 2001).

O estudo de Cullers *et al.* (1987) sobre o efeito da calibração sedimentar nas concentrações de TR, revela que o padrão de TR da fonte está mais bem representado na fracção argilosa do sedimento e que as rochas argilosas também têm maiores concentrações totais de TR do que outros sedimentos. Por este motivo, muitos autores usam o conteúdo de TR da fracção argilosa para estabelecer os processos sedimentares e para identificar a proveniência. A presença de quartzo e de carbonatos tem um efeito diluidor de TR. Os minerais pesados, particularmente o zircão, a monazite e a alanita podem ter um efeito significativo e errático nos padrões de TR de uma amostra individual.

O aumento progressivo da razão Th/U (com possível diminuição do U) é o resultado da contínua reciclagem sedimentar que conduz à progressiva oxidação do U^{4+} para U^{6+} , uma forma mais solúvel, com consequente perda de U do registo sedimentar subductado, crosta oceânica alterada hidrotermalmente e depósitos metálicos (McLennan *et al.*, 2003).

Diagénese

As transformações diagenéticas podem mascarar os “sinais” da meteorização química e do ambiente tectónico dos sedimentos originais. Entre as principais transformações destaca-se:

- Embora ainda controversa a hipótese de transporte de elementos maiores em larga escala durante a diagénese inicial, há cada vez mais evidências de que o K, principalmente, pode ser fortemente redistribuído durante uma grande variedade de processos pós-deposicionais.
- Ilitização das micas e das esmectites com formação de ilite autigénica, passando pela formação de interstratificados (Hower *et al.*, 1976; Lynch, 1997). Este processo pode ocorrer durante a diagénese de enterramento quando certo gradiente de temperatura tiver sido atingido. Quanto mais antiga for a bacia sedimentar menor é a temperatura necessária para a reacção e transformação dos minerais argilosos (Meunier, 2005). A redistribuição do potássio associada à transformação dos interstratificados de ilite durante a fase final da diagénese de enterramento (Furlan *et al.*, 1996) e o metassomatismo potássico associado à fase final da diagénese devido à migração de fluidos à escala da bacia (Fedó *et al.*, 1995; McLennan *et al.*, 2000), têm sido propostos para explicar rochas sedimentares anormalmente enriquecidas em K.
- Albitização e formação de feldspatos autigénicos (Kastner & Siever, 1979).

- A diagénese tem pequeno efeito na redistribuição das TR, sendo requeridas grandes razões água/rocha para que ocorra modificação na composição química dos sedimentos. Apesar disso, durante a diagénese, as TR podem ser libertadas das fases detríticas para a água dos poros e redistribuídas dentro do sedimento (Elderfield & Sholkovitz, 1987; Bouch *et al.*, 1995). A sua mobilização pode acontecer na (ou perto da) interface sedimento-água, em que são libertadas dos oxi-hidróxidos de Fe ou Mn, das argilas e da matéria orgânica sob condições redutoras; durante diagénese inicial através da dissolução de fases detríticas/biogénicas e, ainda, na diagénese de enterramento devido à quebra de fases detríticas ou de fases instáveis formadas na diagénese inicial.
- Reacções envolvendo fases fosfatadas (apatite diagenética, monazite, etc.) e minerais relacionados (calcite diagenética). Os sedimentos ricos em fosfatos ou matéria orgânica, podem ter uma profunda influência nas abundâncias de TR, U e Pb à escala mineralógica, e de rocha total (Milodowski & Zalasiewicz, 1991; Lev *et al.*, 1999).

Durante a diagénese inicial e sob condições redutoras o urânio é removido da água do mar e dos poros dos sedimentos e introduzido nos sedimentos ricos em matéria orgânica (Anderson *et al.*, 1989; Barnes & Cochran, 1990, Klinkhammer & Palmer, 1991). A remoção do urânio pode ser efectuada segundo vários mecanismos, envolvendo geralmente a redução, pela acção dos microrganismos, da espécie U^{6+} para U^{4+} que é mais insolúvel e entra na constituição dos sedimentos.

Klinkhammer & Palmer (1991) e Anderson *et al.* (1989) sugerem que a remobilização do U e a sua concentração nas fases diagenéticas (apatite e monazite) tem como últimos hospedeiros os sedimentos ricos em matéria orgânica, o que requer redistribuição pós-deposicional que pode ter um efeito na concentração de U da rocha total.

Apresenta-se em seguida uma sistematização da informação que é possível obter a partir dos diferentes tipos de elementos traço, tanto no que diz respeito à área-fonte como aos processos envolvidos na formação dos sedimentos:

- Elementos como TR, Th, Sc, Zr, Al, Ti, Cr e Co são considerados muito úteis para inferir a composição das fontes, o ambiente deposicional e a reciclagem sedimentar (Bathia & Crook, 1986; McLennan *et al.*, 2003). As razões La/Sc, Th/Sc, La/Co, Th/Co, Eu/Sm e La/Lu são bons indicadores de proveniência.
- Os elementos concentrados na água do mar (Na, Ca, Mg) são, em geral, rapidamente mobilizados durante os processos sedimentares e têm pouco uso em estudos de proveniência (Taylor & McLennan, 1985).
- Os elementos que existem na água do mar em concentrações intermédias (Cr, Rb, Cs) são largamente transportados pelos sedimentos terrígenos mas a sua geoquímica sedimentar é mais complexa e, portanto, é preciso cuidado na sua interpretação (McLennan, 2001).

- A solubilidade de diversos elementos pode ser severamente afectada pelas condições redox, de modo que a sua solubilidade em fluidos de baixa temperatura pode aumentar substancialmente, conduzindo à mobilidade secundária durante os processos diagenéticos. Elementos traço sensíveis a condições redox são por exemplo, o U e o Cr que se podem mostrar muito enriquecidos em sedimentos ricos em matéria orgânica.
- Rochas sedimentares ricas em fosfatos (apatite diagenética, monazite, etc.) ou em matéria orgânica, têm muita influência nas abundâncias de TR e U, tanto à escala mineralógica como de rocha total.
- Elementos relativamente solúveis como por exemplo, o Fe, Mn e por vezes o Cr são móveis durante a diagénese; o Cs, Rb e Ba são fixados durante a meteorização.
- Elementos imóveis como o Zr e o Hf podem ser mecanicamente distribuídos de acordo com o tamanho e podem ser controlados pela composição de minerais pesados com os quais estão fortemente associados. Assim, podem ser afectados por fraccionação dos minerais pesados durante os processos de calibração sedimentar.

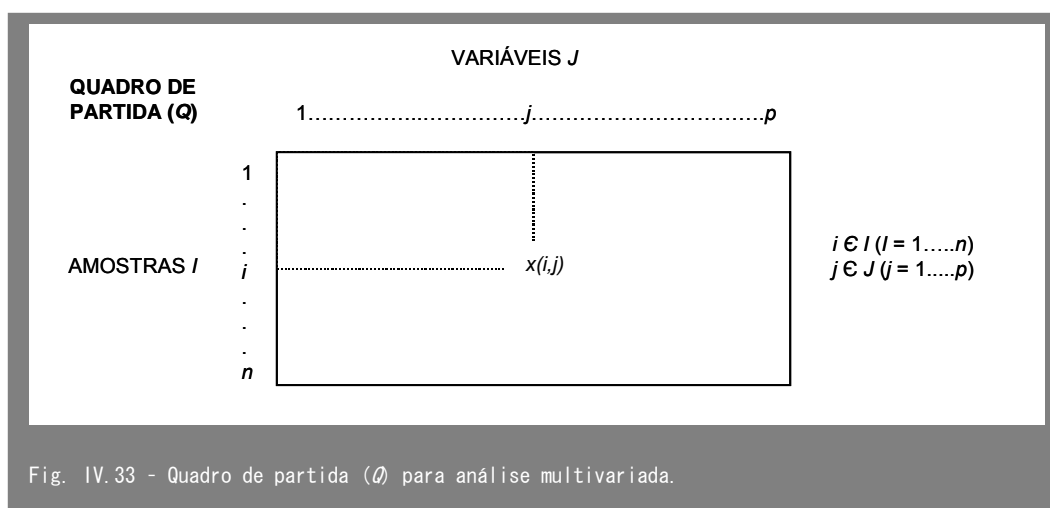
IV. 3. 1. 2 ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS

IV. 3. 1. 2. 1 ANÁLISE EM COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)

Os resultados das análises químicas são valores quantitativos absolutos, pelo que podem ser tratados com métodos paramétricos, o que exige que os dados tenham uma distribuição normal.

Antes da análise multivariada deve-se estudar o comportamento e a distribuição de cada variável individualmente, avaliando o significado das linhas e das colunas da matriz, a representatividade do conjunto de indivíduos e as suas propriedades, e a presença de valores aberrantes ou a ausência de certos elementos. Esse estudo deve também passar pelo cálculo das medidas que descrevem a distribuição de cada variável ou pares de variáveis (médias, desvios padrão, coeficientes de correlação, etc.) e pela elaboração de histogramas para testar a normalidade da distribuição das variáveis. Apenas depois desta análise crítica se deve construir o quadro de partida (Fig. IV.33) para a análise multivariada, contendo os dados significativos para o estudo em questão.

O método indicado para a análise descritiva dos dados, quando as variáveis são quantitativas, é a Análise em Componentes Principais (ACP), em que as amostras recolhidas no campo correspondem a um conjunto I , e os elementos químicos analisados, a um conjunto J , no quadro de partida (Q). Como os valores (i, j) são grandezas mensuráveis, o quadro Q é denominado por quadro de medidas.



A ACP constitui um caso particular da análise factorial cujo principal objectivo é descrever e resumir um conjunto de dados e pesquisar as estruturas e anomalias presentes, através do desenvolvimento de medidas de síntese e de representação gráfica. Como regra, pretende-se que as medidas de síntese sejam resistentes face aos valores anómalos (*outliers*) que possam estar presentes nos dados.

A análise exploratória dos dados é efectuada tanto no sub-espaço R^p como no R^n . O primeiro caso permite o estudo das semelhanças ou dissemelhanças entre amostras, enquanto o segundo permite estabelecer as relações entre as variáveis no sentido de determinar quaisquer correlações ou de pôr em evidência alguma tipologia entre elas. As duas vias de exploração não são independentes, sendo conveniente estudar a estrutura da matriz através da tipologia dos indivíduos e das variáveis e, em seguida, fazer a interligação de ambas. Na situação ideal, as duas tipologias sobrepõem-se de alguma forma, indicando que cada grupo de variáveis caracteriza um conjunto de indivíduos e vice-versa.

O sistema de relações entre as linhas e as colunas do quadro de partida não é evidente nos dados brutos e só uma redução nas dimensões do espaço permite visualizar as oposições e similitudes existentes entre variáveis e amostras. Assim, a ACP procura encontrar o sistema de eixos que mais adequadamente ajusta a nuvem de pontos permitindo a diminuição da sua dimensão no espaço com perda mínima de informação, ou seja, deformando o menos possível as relações geométricas entre os pontos que representam os dados de partida.

Na análise multivariada em geral um problema que se coloca à partida é a existência de variáveis com diferentes unidades de medida (%) e ppm) e com valores médios bastante distintos de variável para variável. De maneira a evitar este problema, os dados têm que ser centrados, o que é conseguido através da subtracção da média, transformado o quadro de partida Q num quadro X que é uma matriz de variância-

covariância. Em termos geométricos, esta normalização obriga o eixo maior da nuvem a passar pela origem através da translação dos eixos de modo a que o seu centro passe pelo centro de gravidade da nuvem, produzindo uma “análise centrada”.

Em seguida é necessário efectuar outra modificação do quadro de partida de modo a tornar as variáveis adimensionais (com média nula e variância unitária), o que é conseguido dividindo-as pelo desvio padrão. Assim se obtém uma matriz de inércia em que a diagonal é 1 e os outros elementos correspondem ao coeficiente de correlação de Pearson (covariância a dividir pelo desvio padrão). Esta matriz de inércia constitui a base para a análise factorial.

Em resumo, com a normalização ou estandardização dos dados através da subtracção da média e da posterior divisão pelo desvio padrão, obtém-se variáveis adimensionais que podem ser comparadas. Estas transformações vão especificar a matriz de inércia.

Os passos principais dos procedimentos da ACP (Sousa, 2005) são:

1. Cálculo da matriz de correlações seguida de diagonalização, de que resultam p valores próprios e p vectores próprios.
2. Cálculo das coordenadas das variáveis nos eixos factoriais e das projecções dos indivíduos nos eixos factoriais.
3. Cada linha do quadro de partida pode ser tomada como um vector (ou ponto) que representa a posição de uma amostra no espaço das variáveis (R^p), e cada coluna pode ser tomada como um vector (ou ponto) que representa a posição de uma variável no espaço das amostras (R^n).
4. O conjunto dos indivíduos (I) pode ser tomado como uma nuvem em R^p ; sendo cada um caracterizado por p coordenadas que o posicionam num espaço a p dimensões. Essas coordenadas são os valores numéricos que estão no quadro de partida na linha correspondente ao indivíduo.
5. Se $p > 3$, torna-se difícil (ou impossível) detectar a estrutura de relações entre os indivíduos pela simples visualização dos dados brutos. Sem representação gráfica adequada não é possível encontrar grupos de indivíduos “semelhantes” ou “opostos” em termos das suas propriedades, nem pesquisar gradações e seriações na posição geométrica dos indivíduos em R^p .
6. Para reduzir as dimensões do espaço, pesquisa-se o conjunto de rectas que melhor se ajusta à nuvem inicial, de acordo com um certo critério de distância.
7. Na análise em R^p pretende-se ajustar a nuvem de n pontos num sub-espaço vectorial em que é a distância euclidiana que mede a noção de parecença entre dois indivíduos. Para encontrar a primeira dessas rectas usa-se a generalização da regressão linear simples, procurando-se a recta, tal que a soma dos quadrados das distâncias de cada ponto à recta seja mínima. As projecções dos n indivíduos nessa recta constituem a melhor representação possível da nuvem inicial num espaço unidimensional. Tal recta passa pelo centro de gravidade da nuvem e a sua direcção indica o máximo alongamento, designando-se por 1º eixo de inércia, 1º

factor, 1º factorial (F1) (ou ainda, o vector próprio correspondente ao maior valor próprio da matriz de similitude entre as propriedades) (Fig. IV.34). Assim, o 1º eixo factorial é o 1º vector próprio da matriz de inércia e o valor próprio associado referencia a importância do eixo, por ser proporcional ao alongamento da nuvem.

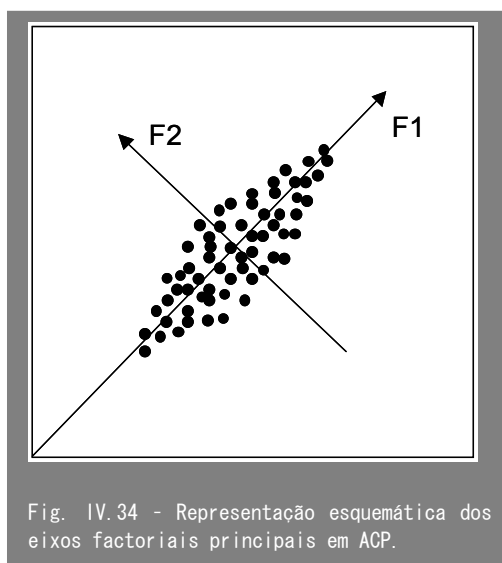


Fig. IV.34 - Representação esquemática dos eixos factoriais principais em ACP.

8. Prosseguindo com o algoritmo, procura-se um espaço ortogonal ao 1º factor. Nesse espaço (cuja dimensão é $p-1$), pesquisa-se a direcção de maior alongamento, projectando a nuvem inicial nesse espaço e, para essas projecções, reduz-se as suas distâncias a uma recta. Tal recta é o 2º eixo factorial (F2) que dá a direcção de alongamento de 2ª ordem (o maior alongamento depois de descartado o 1º factor), ou segundo valor próprio. Desta forma, o sub-espaço vectorial de dimensão $p_r < p$ que mais perfeitamente ajusta a nuvem, segundo um critério de mínimos quadrados, é gerado por uma base constituída pelos p_r vectores próprios associados aos p_r maiores valores próprios da matriz diagonalizada.
9. A projecção da nuvem inicial no plano definido pelos dois primeiros factores ortogonais constitui a melhor aproximação possível dessa nuvem quando interceptada por um plano. A posição relativa dos indivíduos pode ser analisada num gráfico cartesiano habitual situado nesse plano e cujos eixos são os dois primeiros factores.
10. Em resumo, obtém-se p eixos factoriais ortogonais, classificados por ordem decrescente da sua importância na explicação da forma da nuvem inicial. A importância de cada factor (designada por valor próprio) é medida pelo quociente entre a soma dos quadrados das distâncias ao centro de gravidade das projecções nesse factor e a soma dos quadrados das distâncias ao mesmo centro de gravidade, para a nuvem inicial, ou seja, é a relação entre a variância das projecções no eixo e a variância total.
11. Se um reduzido número de factores (1, 2 ou 3) for suficiente para reproduzir com certa fidelidade a forma da nuvem inicial, pode encontrar-se o sistema de relações entre os indivíduos através da análise de gráficos planos cujos eixos são os factores retidos. O número destes factores retidos deve ser julgado com base na sucessão dos valores próprios da matriz de similitude e de modo a que a soma dos valores próprios correspondentes aos factores descartados seja pequena face à soma de todos os valores próprios.

12. Após a análise em R^p faz-se a análise em R^n (projectando as propriedades no espaço dos indivíduos e reduzindo as suas dimensões)
13. No sub-espaço R^n cada coluna da matriz X representa um ponto em R^n , o que conduz a uma nuvem de p pontos. Procura-se o vector unitário que maximiza a soma dos quadrados das projecções dos pontos sobre a recta a ele associados. De forma semelhante à utilizada em análise em R^p , verifica-se que o vector próprio 1 corresponde ao máximo valor próprio da matriz XX^T . A análise das relações entre os valores e os vectores próprios das $X^T X$ e XX^T permite o estabelecimento de fórmulas de transição de um espaço para outro, simplificando o estudo das duas nuvens. A escala em R^n é diferente de em R^p , mas os eixos são paralelos, o que permite a representação simultânea das variáveis e das amostras.

A ACP permite obter vários tipos de resultados: os factores, que constituem o novo conjunto das variáveis hierarquizadas; os valores próprios, que medem a importância ou alongamento de cada um dos eixos; a Percentagem Explicada, cuja direcção explica parte da variabilidade da informação do quadro de dados, em relação a cada factor e à percentagem de variabilidade que ele explica; e a Percentagem Acumulada que deve ser de 100 % se existir o mesmo número de eixos do que de variáveis.

A interpretação de gráficos com a projecção simultânea das amostras e das variáveis num mesmo plano pode gerar proximidades entre ambas que, no entanto, sugerem correlações inexistentes entre os dados. Desta forma a interpretação conjunta de ambos os espaços só pode ser feita se não forem esquecidos certos princípios.

Em análise R^p a primeira etapa de normalização dos dados, ou seja, a subtracção da média, transforma o quadro de dados numa matriz de variância-covariância (ou de correlação). Por seu lado, o seu quociente pelo desvio padrão provoca a redução do efeito das variáveis muito dispersas sobre as distâncias entre os indivíduos, de modo a que cada variável tenha uma contribuição análoga na determinação das distâncias. Assim, a análise do quadro transformado traduz-se na pesquisa dos vectores próprios da matriz de correlação experimental.

Em análise R^n , a divisão pelo desvio padrão, que no caso anterior produzia uma mudança na escala dos eixos, conduz a uma deformação da nuvem, passando cada variável estar posicionada à distância unitária da origem. As variáveis estão posicionadas sobre uma hiperesfera de raio 1 centrada na origem. A distância entre dois pontos é medida pelo coeficiente de correlação entre as variáveis, pelo que as proximidades entre variáveis podem ser interpretadas em termos das suas correlações: os pontos estão próximos se apresentarem correlação fortemente positiva ($r_{jj'} \approx 1$) e muito afastados se ela for fortemente negativa ($r_{jj'} \approx -1$). Distâncias intermédias correspondem a variáveis independentes ($r_{jj'} \approx 0$). As coordenadas das variáveis num eixo são os coeficientes de correlação das variáveis com o eixo.

A melhor forma de visualizar a nuvem de pontos é projectá-la nos planos definidos pelos eixos factoriais que representam, em conjunto, uma percentagem de inércia considerada suficiente, o que geralmente é conseguido usando um número limitado de factores (2 ou 3).

Existem vários critérios para encontrar o número de eixos a reter (p_r), balanceando a redução da dimensão n do espaço com a necessidade de explicar uma porção importante da variância total. Os critérios utilizados (isolados ou combinados) são:

- Numa nuvem esférica, sem alongamentos preferenciais, os valores próprios resultantes de uma análise normada são todos iguais. Então, pode-se escolher p_r como o número de eixos de tal forma que os valores próprios sejam ≥ 1 , devendo-se desprezar os que sejam inferiores.
- Escolher os primeiros eixos que expliquem uma percentagem razoável da inércia da nuvem ($> 70\%$).
- Considerando a curva (*scree plot*) que relaciona o número de ordem de cada eixo com o valor próprio que lhe está associado, retendo apenas os eixos com números de ordem superiores àquele em que se inicia a estabilização dos valores próprios.

Se após a aplicação destes critérios persistirem variáveis mal explicadas nos eixos retidos e que apresentem correlações elevadas com eixos não seleccionados, é aconselhável reter também esses eixos.

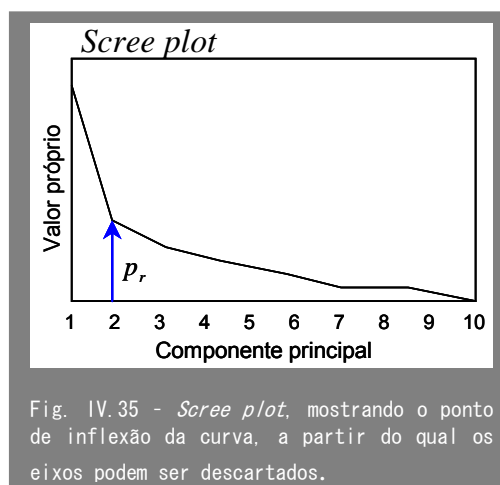


Fig. IV.35 - *Scree plot*, mostrando o ponto de inflexão da curva, a partir do qual os eixos podem ser descartados.

A sobreposição das projecções das duas nuvens no mesmo plano torna mais expressiva a interpretação, desde que se tome algumas precauções, uma vez que as nuvens têm significados diferentes donde a interpretação das variáveis e dos indivíduos dever ser efectuada em separado. As proximidades entre um indivíduo e uma variável não têm um significado matemático muito preciso, mas, a interpretação dos eixos factoriais, baseada nas correlações que apresentam com as variáveis, permite relacionar as duas nuvens de uma forma directa.

Antes de analisar a posição relativa dos indivíduos ou das variáveis há que verificar a qualidade da representação no plano considerado. A proximidade das projecções não corresponde necessariamente a uma proximidade real.

As projecções podem estar próximas, quer os indivíduos se encontrem próximos ou afastados apenas diferindo o ângulo entre o vector que dá a posição do indivíduo e o plano considerado, sendo maior no 2º caso. Assim, o coseno desse ângulo é considerado como uma boa medida da qualidade da representação desse indivíduo. Se o coseno for 1, o ponto está sobre o plano e se for 0 está muito afastado.

Os pontos que representam as variáveis situam-se na hipersfera de raio 1. A qualidade da representação de uma variável pode ser avaliada directamente traçando o círculo unitário, de forma que as variáveis que se posicionam próximo do plano se projectem junto à circunferência.

O valor do produto interno dos vectores que unem 2 pontos da nuvem R^n é o coeficiente de correlação entre as variáveis correspondentes. Por outro lado, as coordenadas das variáveis num eixo são os coeficientes de correlação das variáveis com o eixo. Assim, a análise das proximidades ou oposições entre variáveis é feita através de correlações:

- As variáveis x_1 , x_2 , x_4 e x_5 estão bem representadas no plano u_1u_2 , uma vez que se encontram próximo da circunferência unitária.
- As variáveis x_1 e x_2 estão fortemente correlacionadas entre si, mas são independentes das x_4 e x_5 .
- As variáveis x_4 e x_5 apresentam entre si uma correlação negativa forte.
- A variável x_3 está mal representada neste plano nada se podendo concluir sobre ela.

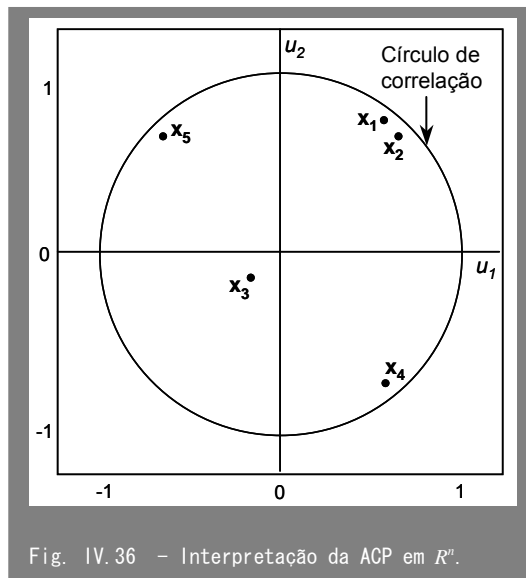


Fig. IV.36 – Interpretação da ACP em R^n .

A interpretação em R^p não deve ser feita através de correlações, mas em relação às distâncias ao centro de gravidade. Neste caso é a distância euclidiana que quantifica as relações de proximidade entre os pontos.

IV.3.1.2.2 ANÁLISE GRUPAL

A análise grupal é um método de classificação que se baseia na criação automática de grupos de indivíduos ou propriedades, no interior dos quais existe elevada similitude relativamente a um critério definido a priori (Pereira, 1988–2002). Este tipo de construção agrupa os elementos que apresentam maior semelhança entre si do que em relação a qualquer outro elemento exterior ao grupo, permitindo a criação de uma tipologia relativamente às propriedades que os caracterizam.

Os métodos de classificação conduzem a grupos diferenciados através de critérios de similitude que dependem da natureza do quadro de partida e que estão incorporados nos algoritmos, ao contrário dos métodos descritivos em que a tipologia só pode resultar de uma “proximidade” visualizada num espaço de dimensão reduzida.

Este método utiliza um quadro de partida idêntico ao dos métodos descritivos. Os dados podem igualmente ser examinados considerando, quer a associação de pares de unidades operacionais (linhas) relativamente às variáveis (colunas) (classificação em modo *Q*), quer a associação de variáveis (colunas) relativamente às unidades operacionais (linhas) (classificação em modo *R*).

A análise grupal é um método hierárquico em que os grupos que se formam vão sendo sucessivamente imbricados uns nos outros conduzindo a uma estrutura ramificada (dendrograma), onde os níveis a que os diferentes ramos se unem estão relacionados com os valores das medidas de semelhança (ou de dissemelhança) em que o método de agregação usado se baseou.

Os métodos de agregação do tipo SAHN (*Sequential, Agglomerative, Hierarchic, Nonoverlapping*) (Sneath & Sokal, 1973) constituem as aplicações mais usadas na pesquisa de agrupamentos em arqueometria e ciências da vida e da terra. Existem vários métodos SAHN que diferem sobretudo no critério usado para fazer os sucessivos agrupamentos.

Neste estudo irá ser aplicado o método UPGMA (*Unweighted pair-group method using arithmetic averages*) segundo o qual se constrói uma matriz de distâncias (ou matriz de similitude) entre todos os pares de indivíduos. Trata-se de uma matriz simétrica cuja diagonal principal é nula se o critério for a distância, e é máxima (e constante) se se tratar de similitudes. Em seguida selecciona-se o par de indivíduos à distância mínima (ou de similitude máxima). Este par constitui o primeiro grupo a formar e não pode vir a ser destruído posteriormente. Depois, calcula-se a distância ou similitude deste grupo a todos os outros indivíduos, que corresponde à média das distâncias de cada elemento do grupo a todos os outros indivíduos. Forma-se nova matriz de distâncias (ou similitudes) em que o par de indivíduos anteriormente aglomerados é tomado como um novo indivíduo. O processo deve ser repetido, diminuindo a dimensão da matriz de uma unidade em cada fusão de indivíduos ou grupos, até se obter uma matriz que dá a distância máxima entre os dois últimos grupos a constituir.

A semelhança ou diferença entre dois elementos a classificar assenta na escolha de um critério de similitude ou de distância de que depende o resultado final.

No caso de variáveis quantitativas os critérios mais usados são:

- Em modo *R*, a similitude entre as propriedades é calculada através do coeficiente de correlação e, neste caso, a similitude máxima é 1 e a similitude mínima é -1.
- Em modo *Q*, se as propriedades são de natureza diferente, pode não fazer sentido somar ao longo das linhas da matriz e, então, não se deve utilizar um coeficiente de correlação mas sim uma distância euclidiana.

A análise grupal permite visualizar relações complexas entre muitos indivíduos caracterizados por variadas propriedades. No entanto, o método de aglomeração sucessiva introduz distorções que são tanto maiores quanto maior for o nível do agrupamento. Geralmente utiliza-se o coeficiente de correlação cofenético para avaliar o grau de

distorção. Corresponde ao coeficiente de correlação entre os valores iniciais do parâmetro de semelhança, com os quais é construída a matriz de semelhança e os respectivos valores segundo o dendrograma. Uma quebra rápida deste coeficiente significa um aumento grave da distorção e, portanto, não devem ser considerados os agrupamentos formados depois desse ponto, inclusive.

IV. 3. 2 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

IV. 3. 2. 1 ANÁLISE DOS PROCESSOS SEDIMENTARES

Os processos que controlam a composição química das rochas sedimentares e dos sedimentos terrígenos estão essencialmente ligados à composição original das rochas ou proveniência. Tipicamente, as fontes de sedimentos compreendem uma complexa mistura de litologias ígneas e metamórficas da crosta continental superior, com outras relacionadas com arcos vulcânicos e com rochas sedimentares recicladas (McLennan *et al.*, 1990; McLennan *et al.*, 1993). Assim, os processos sedimentares podem ser investigados através da comparação com os valores normalmente aceites para a composição média dos argilitos, os quais constituem o tipo de sedimento mais abundante na superfície terrestre (> 70 % da massa sedimentar; Garrels & Mackenzie, 1971). Geralmente utiliza-se para comparação o NASC (*North American Shale composite*), tendo neste trabalho sido utilizados os valores de Gromet *et al.* (1984).

Nas Fig. IV.37, IV.38, IV.39 e IV.40 estão graficamente representadas as concentrações média (cruz), máxima e mínima para cada grupo de amostras. Os grupos correspondem às diferentes unidades geológicas estudadas ou à associação de unidades quando a mineralogia revelou uma composição muito semelhante, como no caso das formações detríticas do Cretácico ou das argilas margosas do Jurássico ou, ainda, quando o número reduzido de amostras de uma unidade não permite incluí-las num grupo independente, como é o caso das margas do Cretácico. Para além de estes gráficos permitirem estudar a variabilidade intra-grupo e a comparação da variabilidade entre grupos distintos, possibilitam igualmente a sua comparação com o NASC.

A designação dos grupos formados por idades, corresponde à seguinte legenda:

1. HOL (Holocénico): unidade de cascalheiras e terraços (5 amostras).
2. PLIST (Plistocénico): unidade de areias e cascalheiras de Faro-Quarteira (7 amostras).
3. PLIO (Pliocénico): unidade de areias, arenitos e cascalheiras do litoral do Baixo Alentejo (4 amostras).
4. MIO-PAL (Miocénico-Paleogénico): Formação de Cacela e conglomerados e argilas da Guia (4 amostras).

5. CRE (Cretácico): unidades de margas da Luz (Aptiano), arenitos e argilas de fácies *wealdien* (Barremiano) e Formação do Sobral (Berriasiano) (26 amostras).
6. JUR (Jurássico): unidades de calcários e margas de Peral (Oxfordiano), Telheiro (Caloviano) e Mareta (Batoniano) (10 amostras).
7. HET (Hetangiano): complexo vulcano-sedimentar (6 amostras).
8. TRI-HET (Triásico-Hetangiano): unidade de pelitos, calcários e evaporitos de Silves (22 amostras).
9. TRIA (Triásico): unidade de arenitos de Silves (7 amostras).
10. CAR (Carbonífero): Formação de Brejeira (Vestefaliano) e Formação de Mira (Namuriano) (7 amostras).

A discussão dos diagramas de variação deve ser acompanhada pela matriz de correlação (Fig. IV.41) entre os elementos químicos, tendo-se apenas apresentado os valores superiores a 0.7 que indicam correlações significativas. O coeficiente de correlação utilizado é o de Spearman porque descreve mais correctamente uma população que possui elementos anómalos e uma distribuição eventualmente não completamente normal (Rollinson, 1993).

A observação dos diagramas de variação mostra que, na generalidade, a gama de variação das concentrações elementares nos diversos grupos de amostras é, em média, semelhante aos valores do NASC, embora apresentem bastante variação não só entre grupos, mas também no interior dos grupos.

Em relação aos elementos maiores, e como se observou na análise mineralógica (secção IV.2), as concentrações de CaO e MgO estão essencialmente associadas aos carbonatos (calcite e dolomite), razão por que nos grupos em que estes minerais estão presentes adquirem valores mais de 10 vezes superiores aos do NASC. No entanto, quando os materiais argilosos não contêm carbonatos (caso das amostras do Cenozóico, e da maioria das do Cretácico e do Carbonífero, como indicam as suas baixas médias) os valores de CaO e MgO situam-se consideravelmente abaixo dos do NASC.

As amostras do Jurássico contêm, em geral, menos Fe_2O_3 do que os restantes grupos; o TiO_2 tende a ter uma concentração mais elevada nas formações não carbonatadas do Cretácico, Carbonífero, Miocénico e Pliocénico; o K_2O , embora possa ter uma concentração muito variável é, em média, superior nas formações dolomíticas do Triásico e Triásico-Hetangiano, o que está associado à riqueza destas unidades em ilite que constitui o principal mineral argiloso presente, se não o único; o P_2O_5 também está enriquecido nas duas unidades acima referidas, bem como na unidade pliocénica; o SiO_2 é nitidamente mais abundante nas unidades não carbonatadas, sobretudo do Quaternário, Miocénico e Cretácico que são aquelas que, em geral, apresentam uma granulometria mais grosseira, como foi visto na secção IV.1. As unidades do Pliocénico e do Carbonífero, embora não carbonatadas, contêm menor proporção de quartzo por serem muito mais ricas em fracção argilosa, como indicam os seus valores mais elevados em Al_2O_3 . Nas unidades

Jurássicas e, possivelmente também, do Hetangiano, que são as mais carbonatadas, observa-se uma tendência para valores de SiO_2 e de Al_2O_3 relativamente baixos; o Na_2O é, por vezes, mais variável no mesmo grupo do que em grupos distintos. As duas amostras em que isso acontece, Et2 (Cretácico) e SCB1 (Carbonífero), apresentam um comportamento diferente, relativamente a outras amostras, para outros elementos e, sobretudo no caso da Et2, que foi considerada como um *outlier*. As concentrações mais baixas encontram-se nas margas do Jurássico.

Relativamente aos elementos HFS (fig. IV.38), geralmente imóveis durante os processos sedimentares, observa-se um comportamento muito semelhante do Zr e do Hf, como seria de esperar, dada a semelhança das suas propriedades químicas. Ambos estão enriquecidos nos sedimentos mais grosseiros das unidades cenozóicas (excepto do pliocénico) e cretácicas, à semelhança do padrão observado na SiO_2 , que indica a sua associação à fracção arenosa e que, portanto, são mais abundantes nos sedimentos mais grosseiros; o Th e o Ta apresentam também um comportamento semelhante entre si, encontrando-se em concentrações mais elevadas nas unidades mais argilosas (do Pliocénico e do Carbonífero) e tendencialmente mais baixas nas do Jurássico e do Hetangiano (as mais carbonatadas); o U evidencia um comportamento semelhante ao Th e Ta, embora possa, por vezes, apresentar grande variação no mesmo grupo de amostras, caso das do Cretácico; mais uma vez, embora não de forma tão notória como no Th e no Ta, devido à maior variação nas concentrações, parece haver uma tendência para o Sc e o Cr estarem mais enriquecidos nas unidades mais argilosas. O Cr, e também o Co, são, em todos os grupos de amostras, menos abundantes do que no NASC, indicando terem características mais félsicas.

Em relação aos LIL e outros elementos traço (Fig. IV.39) observa-se que o Cs tem valores semelhantes aos do NASC para a maioria dos grupos e relativamente fraca variabilidade intra-grupo. Exceptuam-se as unidades dolomíticas do Triásico (Arenitos de Silves) e da passagem Triásico-Jurássico (pelitos de Silves) que, além de apresentarem maior variação, se encontram consideravelmente enriquecidas em Cs. O Ba também apresenta maior variação nos dois grupos de amostras referidos com tendência a valores elevados, embora a média seja relativamente semelhante à das outras unidades.

O Rb e o Ga apresentam maior concentração nos sedimentos mais argilosos e não carbonatados do Pliocénico e do Carbonífero; o Zn tem um comportamento semelhante em todos os grupos; o As está, na generalidade dos grupos, empobrecido relativamente ao NASC e adquire as concentrações mais baixas nos sedimentos mais ricos em carbonatos (do Jurássico e do Hetangiano); o Br está presente geralmente em maiores concentrações do que as do NASC e o Sb em menores, ambos podendo variar substancialmente num mesmo grupo; o W apresenta-se, em geral, mais empobrecido nas unidades mais carbonatadas do Jurássico e do Hetangiano.

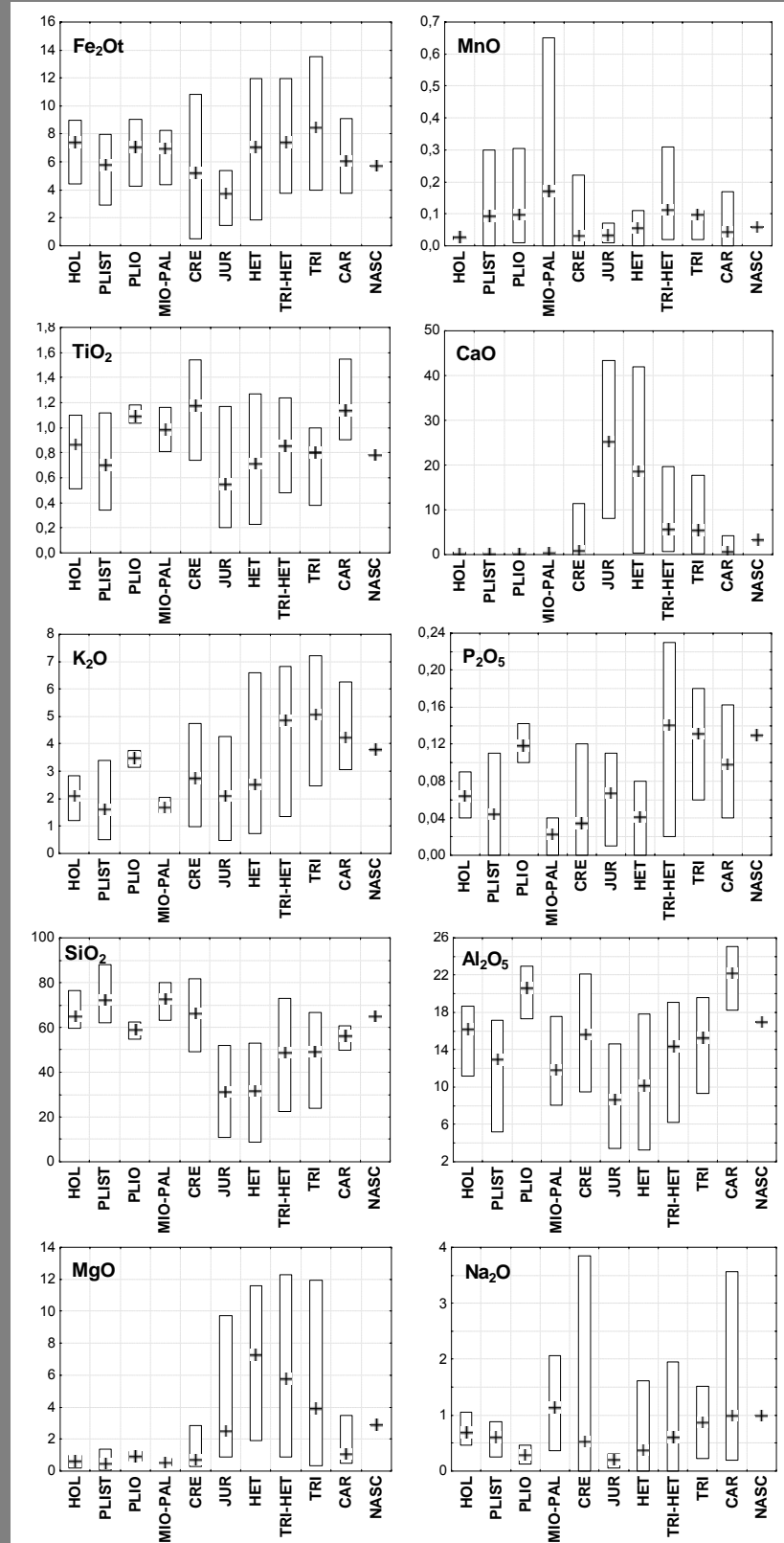
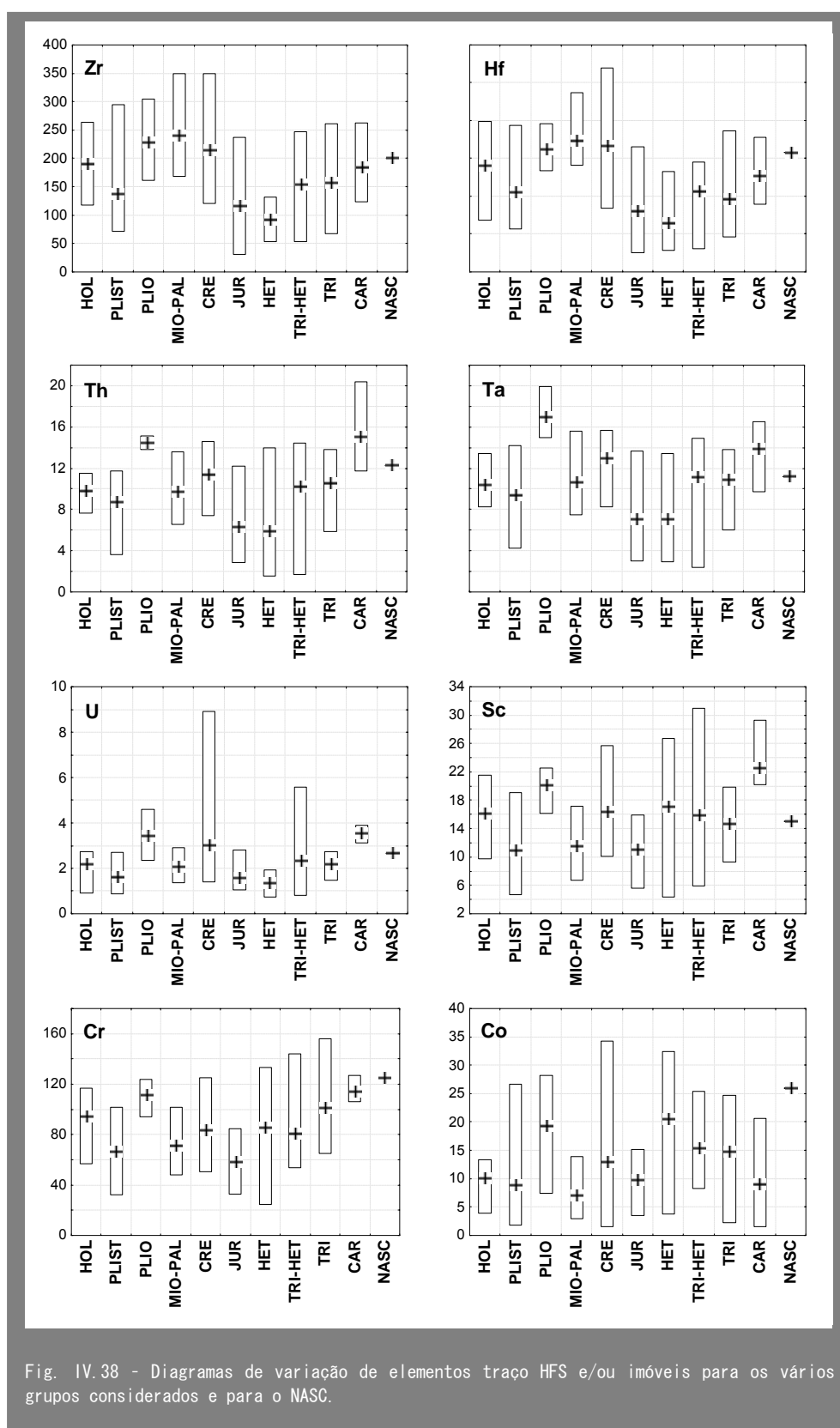


Fig. IV.37 Diagramas de variação de elementos maiores para os vários grupos considerados e para o NASC.



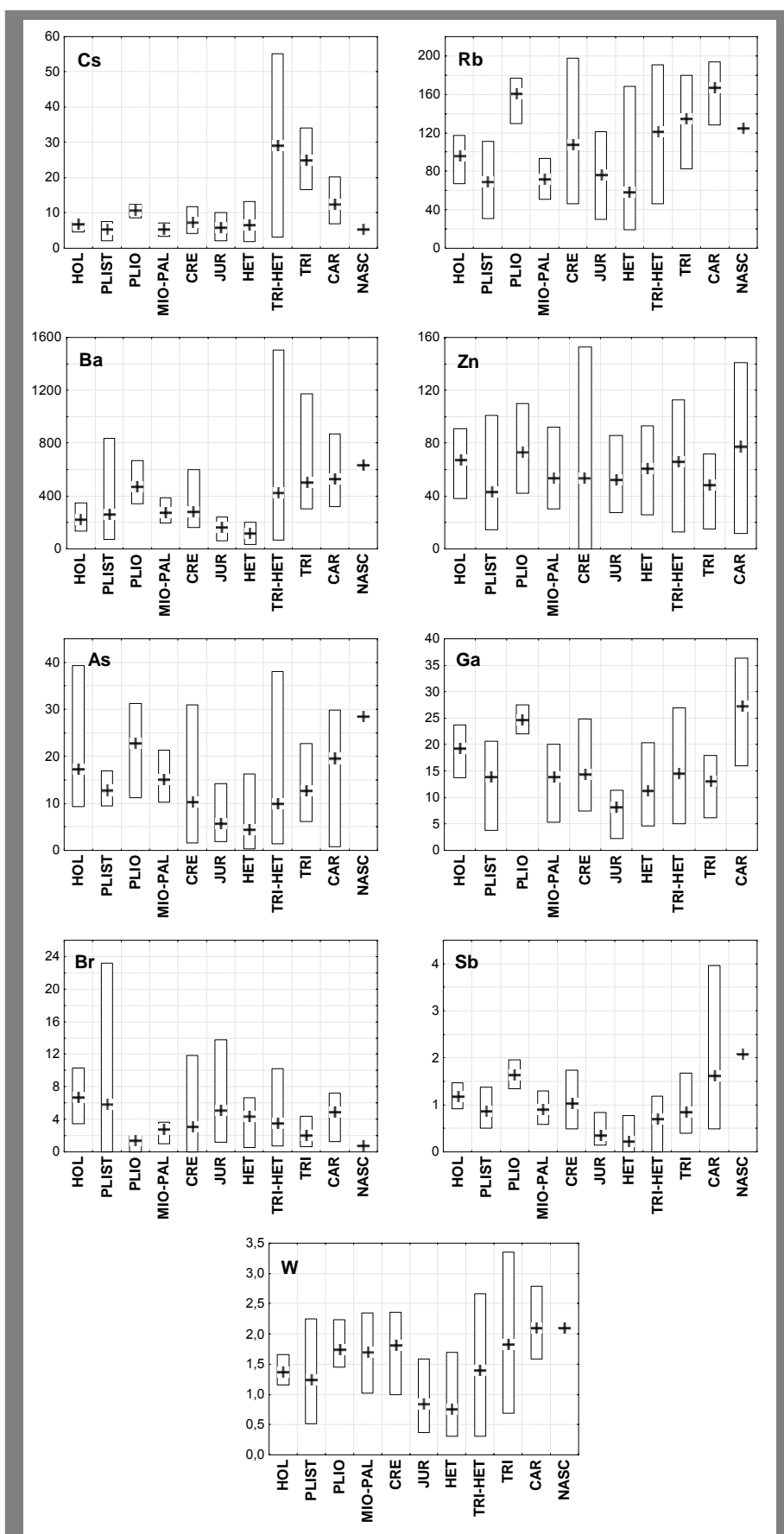
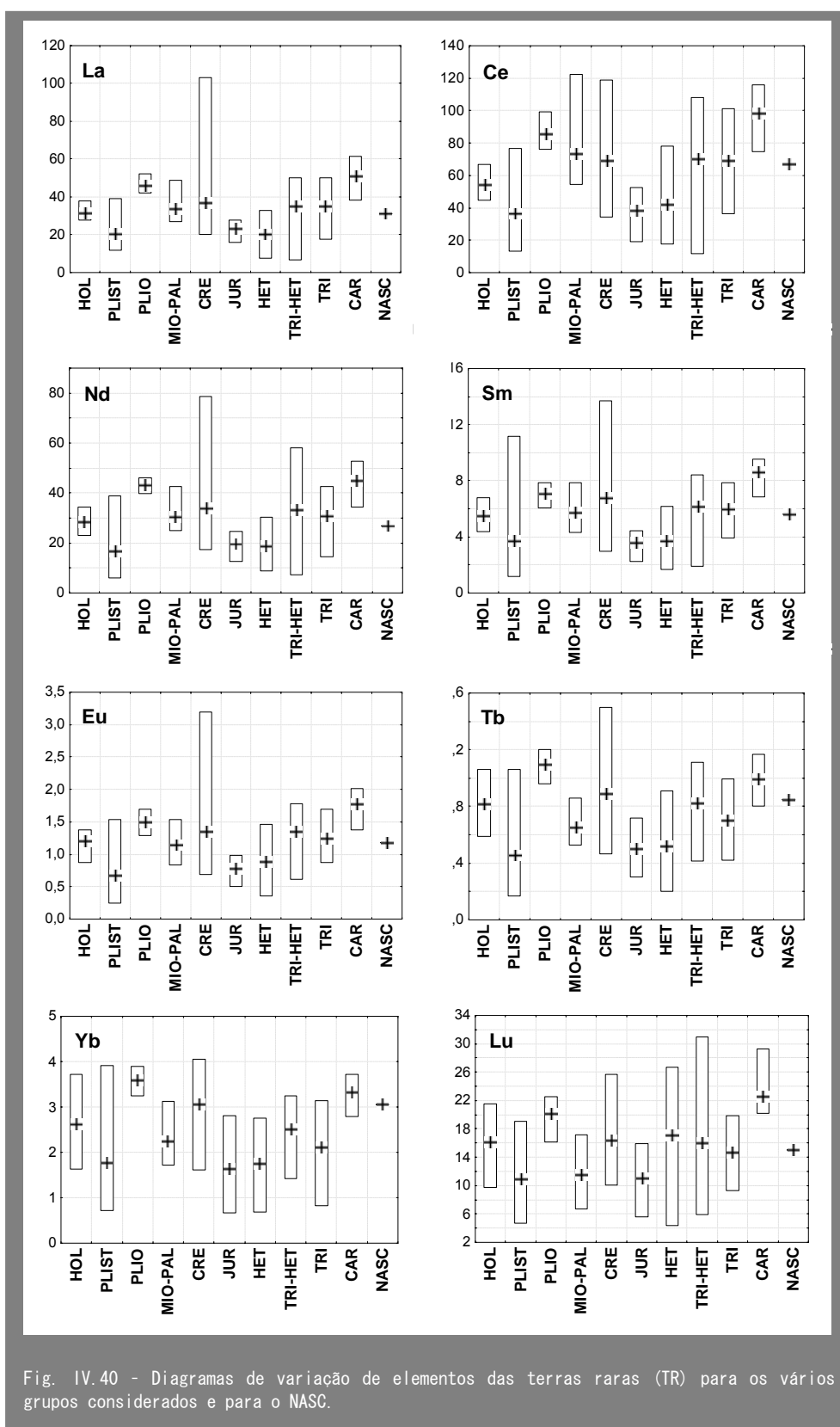


Fig. IV.39 - Diagramas de variação de elementos traço LIL e/ou móveis para os vários grupos considerados e para o NASC.



TiO ₂	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P.R.	Sc	Cr	Co	Zn	Ga	Rb	Zr	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Th	U	
TiO ₂				0.74									0.82									0.82	0.79	0.72	0.83	0.76	0.80		
	CaO				0.76	0.86																							
		K ₂ O										0.81		0.79															
			SiO ₂			0.82					0.80	0.88				0.77	0.70	0.72				0.72	0.73		0.80	0.74	0.88		
				Al ₂ O ₃																									
					MgO	0.79																							
						P.R.																	0.70						
							Sc	0.90			0.71	0.72																	
								Cr																					
									Co	0.72																			
										Zn																			
											Ga	0.74																0.73	
												Rb	0.78	0.76	0.77	0.72	0.71								0.75		0.73		
													Zr									0.71							
														Cs															
															Ba	0.75	0.76	0.74										0.72	
																La	0.95	0.96	0.92	0.90	0.87	0.82	0.80		0.84	0.75	0.88	0.72	
																	Ce	0.96	0.92	0.90	0.86	0.80	0.78		0.81	0.71	0.84	0.70	
																		Nd	0.95	0.93	0.90	0.83	0.79		0.82	0.72	0.83		
																				Sm	0.94	0.85	0.79		0.78	0.73	0.79		
																					Eu	0.93	0.79	0.80		0.76		0.77	
																						Tb	0.89	0.88		0.82	0.71	0.81	
																							Yb	0.88	0.74	0.88	0.77	0.83	
																								Lu		0.84	0.73	0.84	0.70
																									Hf				
																										Ta	0.85	0.94	0.71
																											W	0.85	
																												Th	0.76
																													U

Fig. IV.41 - Matriz de correlação usando o coeficiente de Spearman.

Relativamente às TR (Fig. IV.40) observa-se sistematicamente uma ampla variação nas amostras do Cretácico, havendo um desvio significativo em relação à média, para valores superiores. Este desvio deve-se à presença exclusiva de uma amostra (Et2) que se apresenta fortemente enriquecida em TR relativamente às outras, e praticamente não apresenta anomalia de Eu (veja-se Fig. IV.52), razões por que foi considerada, como acima referido, um *outlier*. De uma forma geral, as TR encontram-se mais concentradas nas unidades do Pliocénico e do Carbonífero, que são as mais argilosas e que tendem a ser menos abundantes nas unidades carbonatadas do Jurássico e do Hetangiano, e na unidade do Plistocénico que, embora não carbonatada, tem abundante quartzo. É nesta unidade que, apesar de constituída por amostras de granulometria variável, se encontram as mais grosseiras formando areias argilosas. Tanto os carbonatos como o quartzo constituem minerais diluidores do conteúdo total das amostras em TR, bem como de outros elementos traço associados a estas, como oportunamente referido.

Pela análise dos diagramas de variação anteriormente apresentados verifica-se que, mesmo quando os materiais apresentam composição média semelhante à do NASC, ocorre, em geral, uma elevada variação em torno desse valor médio. Em seguida, através da análise quer de elementos maiores quer traço, procura-se averiguar quais os processos causadores da variabilidade observada.

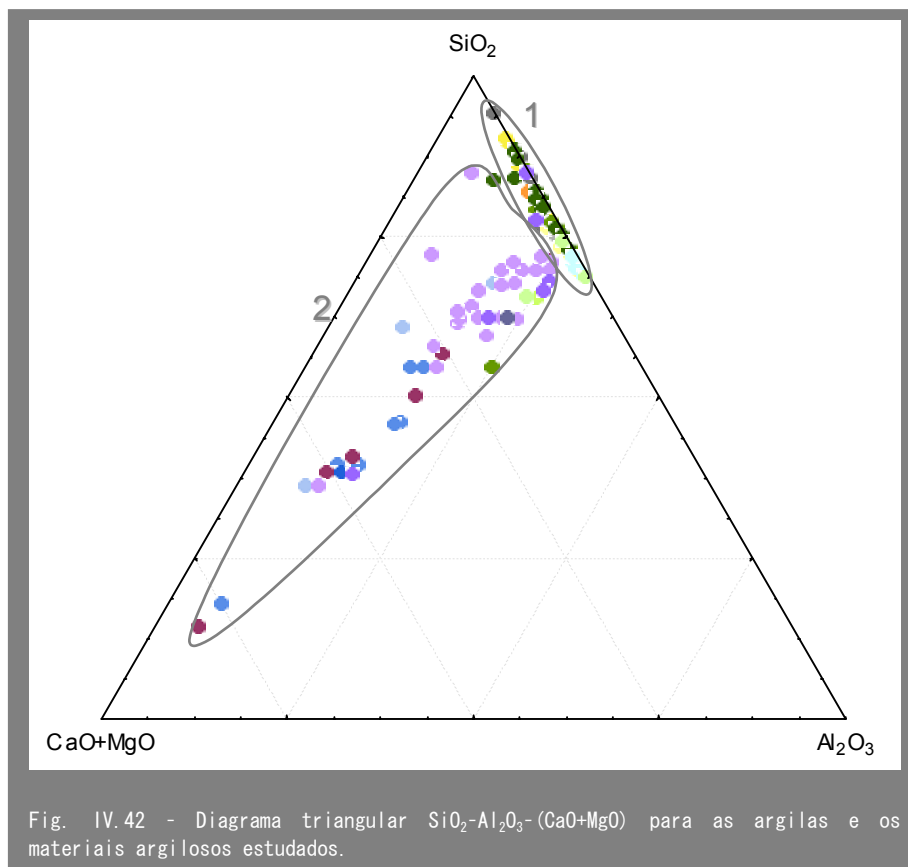
Nos gráficos de apresentação dos resultados geoquímicos, mostrados em seguida, usa-se simbologia com cores correspondentes às diversas unidades geológicas estabelecidas no anexo A-I como, aliás, têm vindo a ser utilizadas na apresentação dos resultados nas secções precedentes. A legenda utilizada é a seguinte:

QUATERNÁRIO	<ul style="list-style-type: none"> ● Cascalheiras e terraços (Qb, <u>Holocénico</u>) ● Areias e cascalheiras de Faro-Quarteira (Qa, <u>Plistocénico</u>)
NEOGÉNICO	<ul style="list-style-type: none"> ● Areias, arenitos e cascalheiras do litoral do Baixo Alentejo (P_A, <u>Pliocénico</u>) ● Formação de Cacela (M_C, <u>Miocénico</u>)
PALEOGÉNICO	<ul style="list-style-type: none"> ● Conglomerados e argilas da Guia (Ø₀)
CRETÁCICO INF.	<ul style="list-style-type: none"> ● Formação de Luz (C², <u>Aptiano</u>) ● Arenitos e argilas de fácies <i>wealdien</i> (C¹, <u>Barremiano</u>) ● Formação de Sobral (C¹, <u>Berriasiano</u>)
JURÁSSICO SUP.	<ul style="list-style-type: none"> ● Calcários argilosos e margas de Peral (J_P³, <u>Oxfordiano</u>)
JURÁSSICO MED.	<ul style="list-style-type: none"> ● Calcários e margas de Telheiro (J_T², <u>Caloviano</u>) ● Margas e calcários detríticos com <i>Zoophycos</i> da Praia de Mareta (J_Z², <u>Batoniano</u>)
JURÁSSICO INF.	<ul style="list-style-type: none"> ● Complexo vulcano-sedimentar (J_V¹, <u>Hetangiano</u>)
TRIÁSICO SUP. / JURÁSSICO INF.	<ul style="list-style-type: none"> ● Pelitos, calcários e evaporitos de Silves (J_S¹, <u>Triásico superior - Hetangiano</u>)
TRIÁSICO	<ul style="list-style-type: none"> ● Arenitos de Silves (T_S, <u>Triásico superior</u>) ● Argilas de S. Bartolomeu de Messines (T_M, <u>Triásico inf.-med.</u>)
CARBONÍFERO	<ul style="list-style-type: none"> ● Formação de Brejeira (HBr, <u>Vestefaliano</u>) ● Formação de Mira (Hmi, <u>Namuriano</u>)

IV. 3. 2. 1. 1 ELEMENTOS MAIORES

A análise dos elementos maiores permite, logo à partida, a subdivisão das matérias primas argilosas do Algarve em dois subgrupos, como mostra a projecção triangular SiO_2 - Al_2O_3 - $(\text{CaO}+\text{MgO})$ (Fig. IV. 42) :

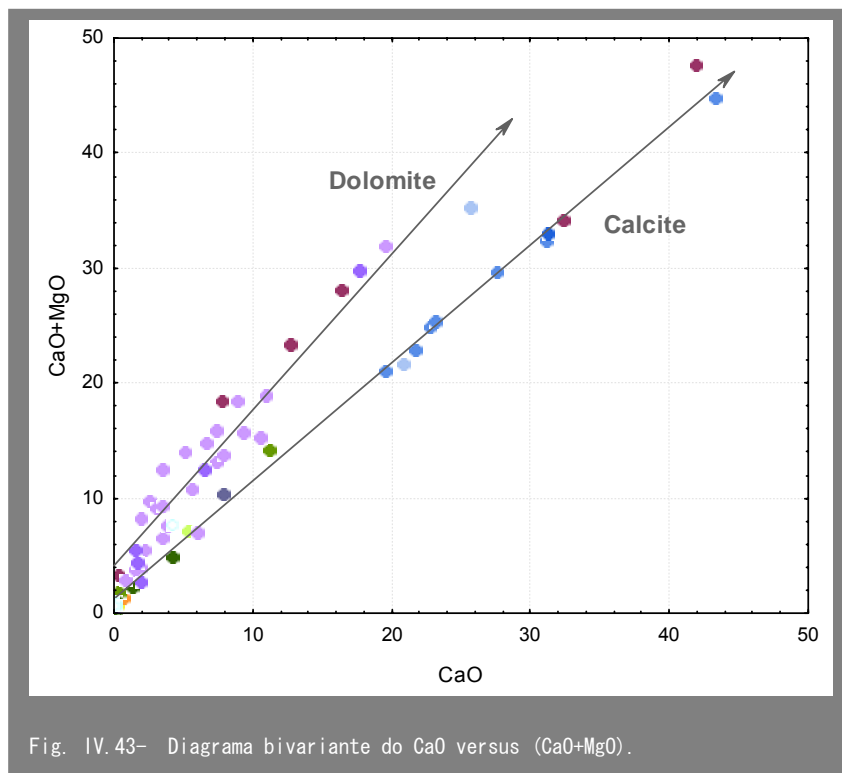
1. O subgrupo 1 corresponde aos materiais argilosos sem carbonatos como é indicado pelos valores muito baixos de $(\text{CaO}+\text{MgO})$. Distribuem-se ao longo do eixo SiO_2 - Al_2O_3 , segundo as suas características sejam mais ou menos argilosas, indicando também diferenças granulométricas. Este grupo é formado maioritariamente pelas unidades do Carbonífero, do Cretácico e do Cenozóico.
2. O subgrupo 2 diz respeito aos materiais argilosos que possuem carbonatos (calcite e/ou dolomite) que podem estar presentes em percentagens muito variáveis, e em que o $(\text{CaO}+\text{MgO})$ pode ser um componente mais importante do que o SiO_2 . A tendência desenvolvida por estas amostras na direcção do vértice $(\text{CaO}+\text{MgO})$, acompanhada por diminuição de SiO_2 , parte de uma composição inicial de SiO_2 semelhante à das amostras não carbonatadas mais pobres em sílica e, provavelmente, de granulometria mais fina. Apenas três amostras com carbonatos são relativamente mais grosseiras. Este grupo é formado pela generalidade das amostras do Triásico e do Jurássico, englobando ainda raras margas do Cretácico e uma amostra com dolomite do Carbonífero.



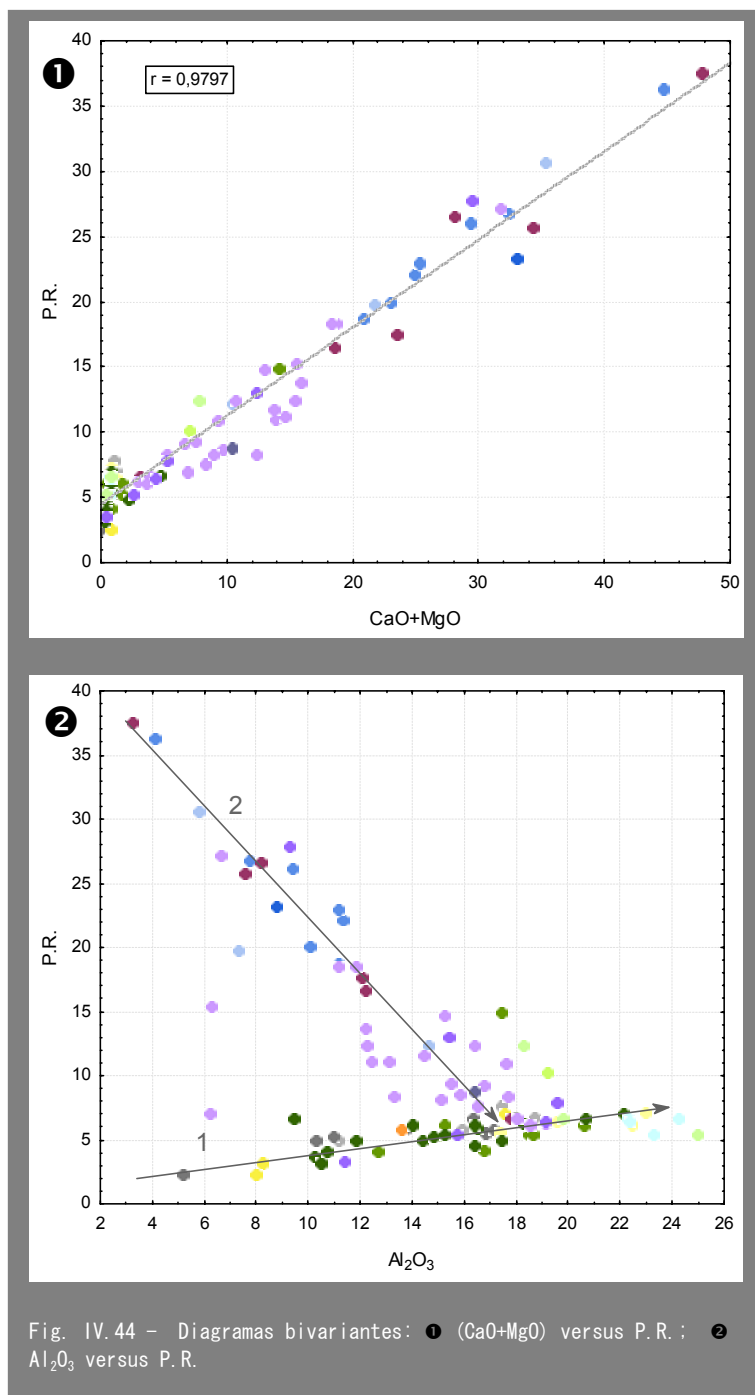
A Fig. IV.43 mostra que o grupo 2, o das amostras carbonatadas, apresenta características distintas consoante o tipo de carbonato presente. Principalmente as margas do Jurássico e, em menor proporção, as do Cretácico, definem uma linha que corresponde aproximadamente a uma proporção de 1:1 entre os elementos que definem os eixos. Por sua vez, as amostras das unidades de arenitos e pelitos de Silves, do Triásico-Hetangiano, e de arenitos de Silves, do Triásico superior, definem uma linha que indica predomínio de $(CaO+MgO)$ sobre CaO , ou seja, o desenvolvimento preferencial de dolomite relativamente à calcite. Estas observações estão de acordo com as resultantes da análise mineralógica (secção IV.2) que revelam o forte predomínio de dolomite na sua constituição, podendo a calcite estar ou não presente.

As amostras do complexo vulcano-sedimentar dispõem-se sobre ambos os eixos devido à natureza deste complexo, que pode englobar fragmentos de calcário e de dolomito.

A grande percentagem de carbonatos (calcite e/ou dolomite), que as amostras do grupo 2, definido anteriormente, por vezes atingem, é responsável pelas variáveis e, por vezes, muito acentuadas (cerca de 37 %) perdas ao rubro (P.R.), como mostra a forte correlação positiva entre o $(CaO+MgO)$ e a P.R. (Fig. IV.44 ❶). Esta correlação sugere a perda de CO_2 da amostra associada a reacções de descarbonatação a partir de determinadas temperaturas, cerca de 800 °C, como revelam as curvas térmicas apresentadas na secção V.1.



Neste diagrama as argilas não carbonatadas projectam-se a muito baixos valores de (CaO+MgO) e CaO, sugerindo que estes elementos existem nos silicatos, nomeadamente, na plagioclase, em percentagens extremamente baixas. Para estas amostras as P.R. variam apenas entre 2 e 8 %.



A Fig. IV.44 ❷ mostra que, para os materiais argilosos não carbonatados, a perda ao rubro se correlaciona positivamente com a proporção de Al_2O_3 (tendência 1),

indicando que a perda de água resulta da desidroxilação dos minerais argilosos. No entanto, a comparação entre os dois diagramas permite verificar que a perda ao rubro relacionada com as reacções de decarbonatação é muito mais acentuada do que a relacionada com as de desidroxilação de minerais argilosos.

A forte correlação negativa entre Al_2O_3 e P.R. (tendência 2) observada nos materiais com carbonatos deve-se obviamente à correlação negativa entre a percentagem de $(\text{CaO}+\text{MgO})$ (carbonatos) e de Al_2O_3 (minerais argilosos).

A observação da matriz de correlação (Fig. IV.41) mostra que, para além das correlações entre a P.R. e elementos como o CaO , MgO e SiO_2 , se observa igualmente uma certa correlação positiva entre o Al_2O_3 e o TiO_2 , como mostrado na Fig. IV.45. A meteorização e os outros processos que conduzem à formação de rochas sedimentares e de sedimentos originam a redistribuição dos elementos maiores pelos processos secundários, sendo, no entanto, a relação Al/Ti uma possível excepção, variando pouco em perfis de alteração quando o grau de meteorização química não atingiu um estado extremo, como é apontado por Young & Nesbitt (1998). Assim, esta razão poderá dar alguma indicação da composição da área-fonte. Geralmente o Ti está concentrado nos minerais máficos das rochas ígneas, como a biotite, e durante a meteorização o Ti é retido no perfil sedimentar em produtos secundários, tal como a anatase e o rútilo encontrados na maioria das amostras estudadas.

Observa-se uma tendência para os materiais argilosos do Cretácico serem mais ricos em TiO_2 , para a mesma gama de valores de Al_2O_3 , do que a generalidade das restantes amostras, sugerindo maior concentração desse elemento na área-fonte destes materiais.

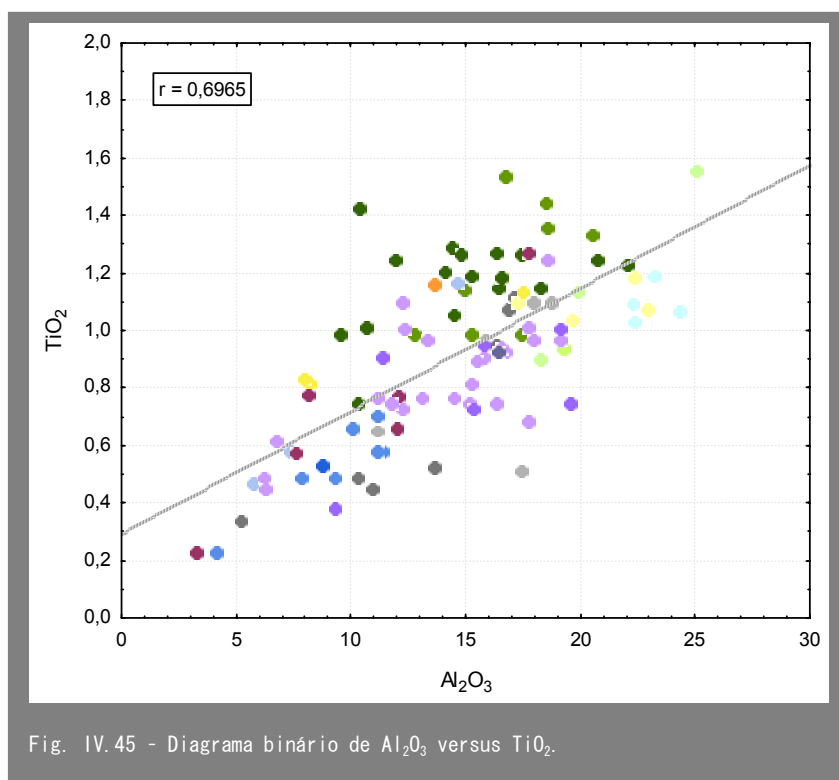


Fig. IV.45 - Diagrama binário de Al_2O_3 versus TiO_2 .

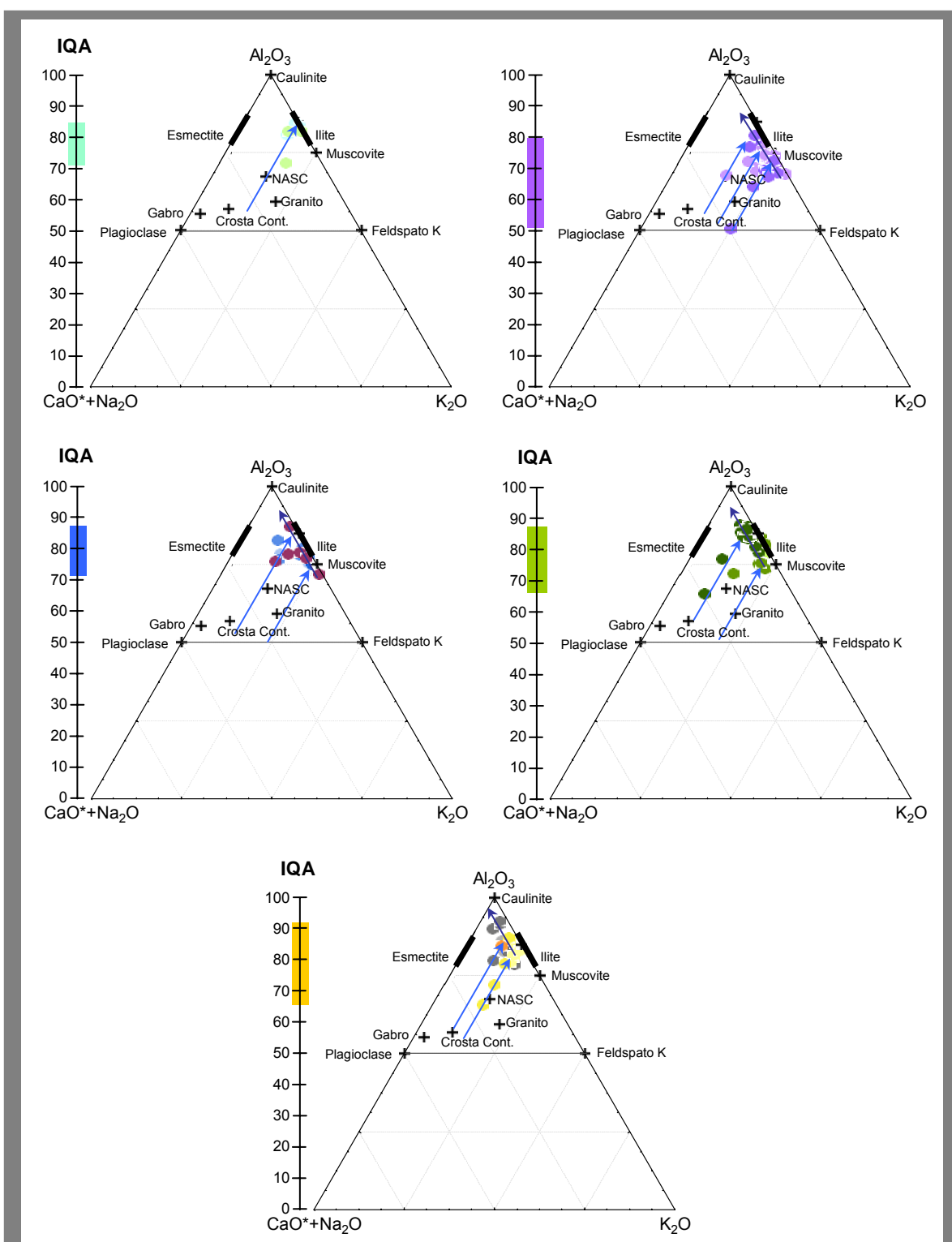


Fig. IV.46- Diagrama triangular dos feldspatos (A-CN-K), mostrando a composição de alguns minerais comuns, bem como a média de composições de rochas ígneas félsicas e máficas e rochas sedimentares. Apresenta-se também, em escala vertical, o Índice Químico de Alteração (IQA).

A variabilidade em elementos maiores pode ser estudada com recurso ao diagrama triangular Al_2O_3 – $(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ – K_2O da alteração dos feldspatos, bem como pelo Índice Químico de Alteração (IQA) (Fig. IV.46).

Para a obtenção dos diagramas triangulares e do IQA foi necessário, para as amostras carbonatadas, encontrar valores de CaO correspondentes apenas aos existentes nos silicatos (CaO^*). Como se observa na Fig. IV.37, os teores em CaO das amostras não carbonatadas são próximos de zero, valores bastante inferiores aos do NASC, sendo em média de 0.13 ppm. Desta forma, a concentração de CaO^* utilizada no caso das amostras carbonatadas foi o valor médio de CaO referente às amostras não carbonatadas, onde todo o Ca faz parte da estrutura dos minerais silicatados. Esta forma de determinar o CaO^* constitui uma aproximação possível, dado que a concentração de CO_2 (considerada na sua totalidade associada aos carbonatos) não foi analisada.

Nos diagramas são apresentadas as composições dos minerais em percentagens molares. A albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) contém 0.5 moles de Na_2O , 0.5 moles de Al_2O_3 e 3 moles de SiO_2 . Como a percentagem de SiO_2 não é representada neste diagrama, resulta o total de 1 mole % de $(\text{Na}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)$, ou seja 50 % de Na_2O e 50 % de Al_2O_3 . Consequentemente, a albite, bem como qualquer outra plagioclase, projecta-se a meio da linha $(\text{CaO}^*+\text{Na}_2\text{O})$ – Al_2O_3 , uma vez que não contém K_2O , sendo que esse ponto representa a série das plagioclases (solução sólida entre albite e anortite). O feldspato K projecta-se a 50 % de Al_2O_3 (0.5 moles de K_2O + 0.5 moles de Al_2O_3) e em cima da linha K_2O – Al_2O_3 porque não contém Na_2O ou CaO^* . A linha que une os dois pontos (plagioclase e feldspato K) corresponde à “linha dos feldspatos”.

A muscovite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}[\text{OH}]_2$) ocorre a 75 % de Al_2O_3 e 25 % de K_2O e a illite foi projectada para uma gama de variação ao longo da linha Al_2O_3 – K_2O , e a esmectite ao longo da linha Al_2O_3 – $(\text{CaO}^*+\text{Na}_2\text{O})$. Por outro lado, a caulinite projecta-se no ponto de 100 % de Al_2O_3 .

Como o cálculo do IQA é baseado em proporções molares, e todos os componentes do diagrama dos feldspatos (A–CN–K) estão incluídos na fórmula, as percentagens molares de Al_2O_3 indicadas correspondem aos valores do IQA, como é apresentado na Fig. IV.46 através da escala vertical no lado esquerdo de cada diagrama.

Para comparação das amostras deste estudo com composições médias de rochas como possíveis áreas-fonte, foram projectadas as composições do gabro e do granito (Carvalho, 1979) como representativas de fontes básicas e ácidas, respectivamente, da crosta continental (Wedepohl, 1995) e do NASC (Gromet *et al.*, 1984).

Os diagramas mostram que as composições médias de rochas ígneas félsicas e máficas, se projectam perto da “linha dos feldspatos”, estando os granitos aproximadamente a meio dessa linha e os gabros perto da linha Al_2O_3 – $(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$. Este facto indica que diferentes proporções de minerais da série das plagioclases ou de feldspatos potássicos ocorrem em proporções semelhantes no granito e se verifica uma quase ausência de feldspatos K no gabro. No entanto, a composição média do granito e do

gabro posicionam-se um pouco acima da “linha dos feldspatos”, sugerindo a presença de fases aluminosas, provavelmente muscovite e biotite, respectivamente.

Está ainda projectada a composição da crosta continental (essencialmente a de um granodiorito) numa posição intermédia entre o granito e o gabro, bem como a composição média dos argilitos (NASC) caracterizada por maiores proporções de Al_2O_3 que indicam uma maior taxa de minerais argilosos aluminosos relativamente aos primários (feldspatos e minerais máficos). O diagrama dos feldspatos permite, assim, não só inferir o grau de meteorização das áreas-fonte, mas também acerca dos tipos de minerais presentes.

A comparação das composições primárias (rochas ígneas) com as secundárias (argilitos) ilustra a estreita relação entre ambas, ocorrendo sempre uma evolução no sentido do maior enriquecimento em Al_2O_3 , como mostram os valores do Índice Químico de Alteração. Os minerais primários têm valores de IQA entre 50 e 60, enquanto os dos argilosos são superiores a 70. Desta forma o IQA constitui uma medida da quantidade de materiais quimicamente alterados que estão incluídos no sedimento siliciclástico que reflecte a intensidade da meteorização química das áreas-fonte.

A lixiviação de Ca, Na, e K das rochas ígneas origina modificações na composição química dos produtos residuais da meteorização que ocorre segundo uma tendência sub-paralela à linha Al_2O_3 -(CaO+Na₂O) (Nesbitt, 2003). No entanto, embora estas direcções de meteorização sub-paralelas a Al_2O_3 -(CaO+Na₂O) sejam verificadas em sedimentos recentes, quando se estuda sedimentos antigos há que ter em conta avançados graus de meteorização em que se verifica lixiviação extrema do Ca e do Na (projectão na linha Al_2O_3 -K₂O) e que a sua evolução se faz ao longo da linha Al_2O_3 -K₂O, no sentido da lixiviação do K e do consequente enriquecimento em Al.

Para a construção dos diagramas A-CN-K foram utilizadas todas as amostras disponíveis, incluindo alguns arenitos (Va5, Va6, PA5) siltitos (PA4, FS2, Al1), calcários margosos (Te5) ou dolomite alterada (FS1), e não exclusivamente as matérias primas argilosas, de modo a facilitar o estabelecimento de tendências de meteorização. A análise dos diagramas mostra que, com a excepção das amostras menos argilosas acima referidas, a generalidade se projecta próximo do eixo Al_2O_3 -K₂O, indicando terem sofrido elevado grau de meteorização química. O mesmo mostra o IQA, cuja valor médio, para os vários grupos de amostras, se situa entre cerca de 72 e 83, subindo um pouco mais se apenas forem consideradas as matérias primas argilosas.

Embora a falta de termos de alteração intermédia dificulte o estabelecimento das tendências de meteorização química, os dados disponíveis apontam para uma composição da área-fonte félsica a intermédia, variável entre a composição de um granito e de um granodiorito. Em média, essas tendências passam pela composição do NASC mas os materiais argilosos algarvios mostram produtos mais alterados, mais ricos em Al_2O_3 e pobres em CaO*+Na₂O.

As variações observadas na distribuição dos materiais no diagrama A-CN-K tanto podem ser originadas por diferenças na composição da rocha-mãe, como indicam as setas

em azul claro, como serem devidas a um elevado grau de alteração que origina a lixiviação do K e o enriquecimento em Al, como indicam as setas em azul escuro. Muito provavelmente os dois processos contribuem para a dispersão observada.

Nas amostras do Triásico-Hetangiano a sua maior distribuição longe do eixo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ e os mais baixos valores de IQA relativamente às restantes amostras, sugerem essencialmente variações na composição da área-fonte. Por sua vez, para as amostras do Cenozóico, os mais altos valores de IQA e a clara distribuição de amostras paralelamente à linha $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ até valores muito próximos do vértice Al_2O_3 , parecem sugerir uma dispersão essencialmente motivada por um avançado grau de meteorização química.

A distribuição das amostras do Cretácico parece sugerir alguma variação na composição da área-fonte que por descargas fluviais levou à sedimentação terrígena das unidades de Sobral e das fácies *wealdien*.

Devido à quase inexistência de termos pouco alterados é muito difícil estabelecer as tendências de meteorização pelo que, para justificar a dispersão química, tem que se deixar em aberto a existência de outros factores controladores, como a calibração sedimentar ou fenómenos de metassomatismo pós-deposicional. Existem cada vez mais evidências de que o K, e possivelmente outros elementos, pode ser fortemente redistribuído durante uma grande variedade de processos pós-deposicionais (Nesbitt & Young, 1989; Fedo *et al.*, 1995). O metassomatismo potássico origina valores consideravelmente altos de K_2O em zonas de meteorização intermédia no diagrama A-CN-K, provocando desvios em relação às linhas de meteorização. Estes fenómenos devem sobretudo ser considerados no grupo de amostras do Triásico e da passagem Triásico-Jurássico, que apresentam dispersão maior e um maior enriquecimento em K.

As observações efectuadas no diagrama dos feldspatos mostram que a história das modificações químicas associadas à meteorização é fortemente determinada pela composição da área-fonte. No entanto, os elementos maiores são muito susceptíveis de redistribuição pelos processos secundários, com a possível excepção das relações Al/Ti (Young & Nesbitt, 1998). Por este facto, a composição da área-fonte não pode ser inferida exclusivamente através destes elementos.

Refira-se ainda que os parâmetros químicos verificados explicam as considerações efectuadas na secção IV.2, constatando que a mineralogia secundária (minerais argilosos) é essencialmente constituída por illite, sobretudo nas unidades Triásico-Jurássico. Nas unidades cretácicas e, sobretudo, nas cenozóicas, os diagramas indicam uma maior probabilidade para se formar caulinite e, de facto, isso foi observado na análise mineralógica, existindo algumas amostras do cenozóico em que a caulinite é claramente predominante em relação à illite (veja-se Fig. IV.29).

IV. 3. 2. 1. 2 ELEMENTOS TRAÇO

As razões entre elementos do grupo *high field strength* (HFS), como La/Sc, Th/Sc, Cr/Th, Zr/Sc são bons indicadores da proveniência dos sedimentos. Do mesmo modo, a razão entre TR leves e pesadas, como La/Yb, e as razões que reflectem a anomalia de Eu, como a Eu/Eu* e a Sm/Eu, são igualmente úteis na identificação das áreas-fonte.

Essas razões são apresentadas na Fig. IV.47, bem como estão projectadas as razões correspondentes para o MORB, para o NASC e para a crosta continental, de modo a facilitar a correlação com as áreas-fonte.

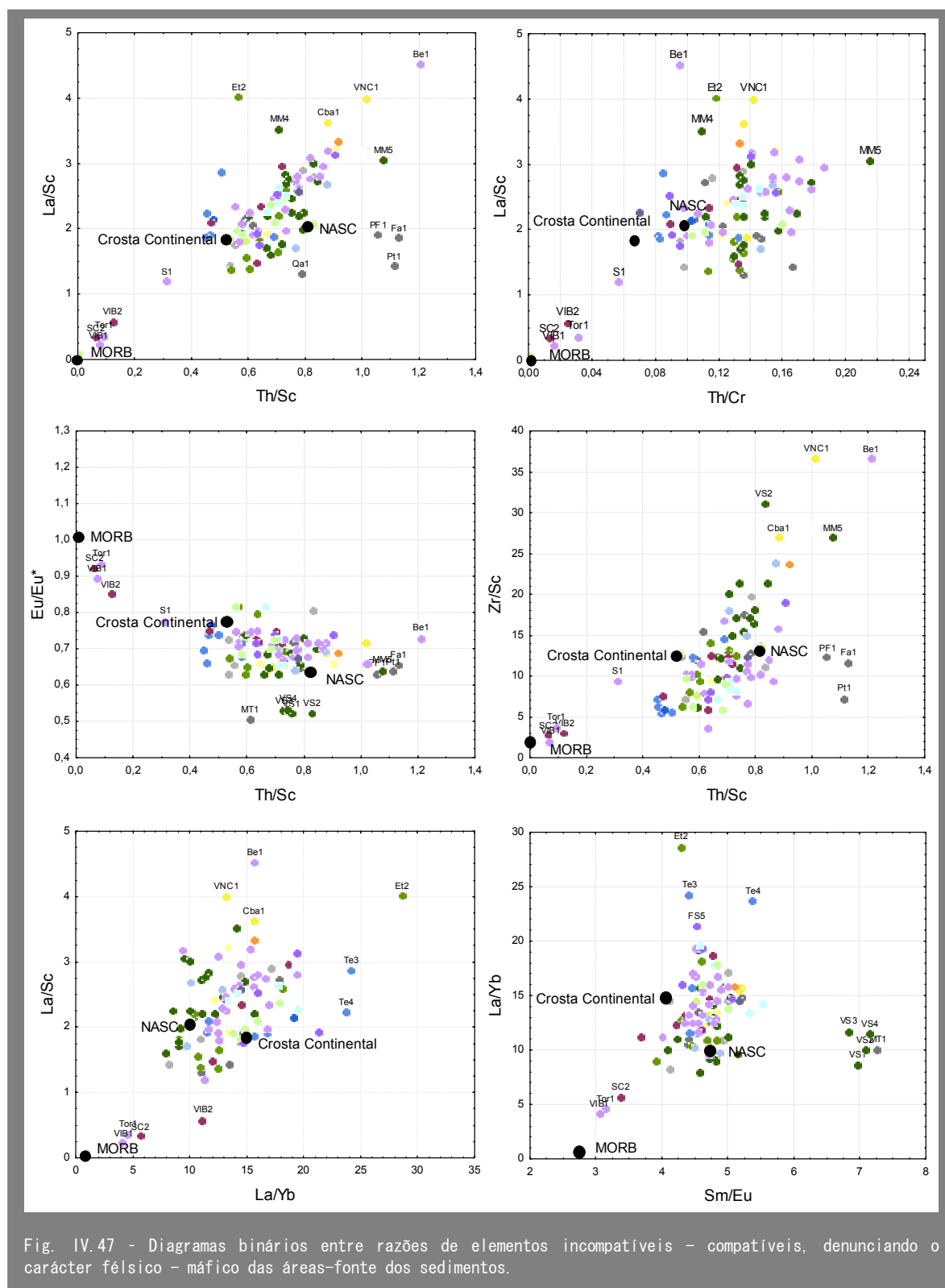
Observa-se, para a grande maioria das amostras, uma composição semelhante à da crosta continental e NASC, sugerindo uma proveniência provável da crosta continental superior. No entanto, a distribuição dessas razões evidencia alguma variação implicando a proveniência a partir de uma fonte não homogênea, ou, mais provavelmente, a partir de diferentes áreas-fonte de características particulares.

Na maioria dos gráficos, as amostras distribuem-se em torno das concentrações da crosta continental e à do NASC, com tendência para o enriquecimento em elementos incompatíveis, como o Zr, o Th e o La, existindo, no entanto, um grupo restrito de amostras empobrecidas nestes elementos. O enriquecimento em incompatíveis deve-se à calibração sedimentar durante o transporte, resultando num enriquecimento em minerais pesados — zircão (Zr, Hf), monazite (Th), ilmenite (Ti), rútilo (Ti), cromite (Cr) — nas areias e nos arenitos (Pettijohn *et al.*, 1973).

A repetida transformação dos sedimentos (reciclagem) tende a produzir areias fortemente enriquecidas em minerais pesados e, conseqüentemente, nos elementos traço associados a esses minerais (McLennan *et al.*, 1993, McLennan, 2001), como por exemplo o Zr, presente no zircão, e o Th, presente na monazite.

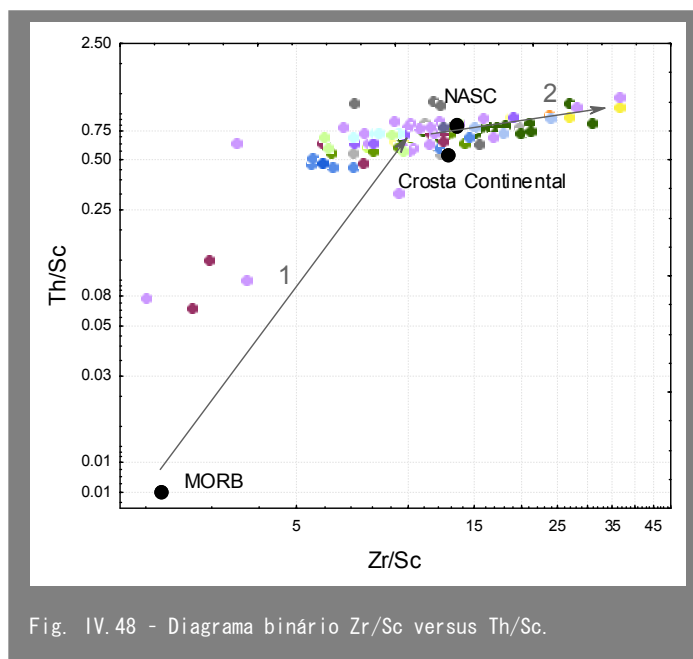
No gráfico Th/Sc versus Zr/Sc observa-se claramente esses efeitos de reciclagem de sedimentos através da adição de minerais pesados. Durante os processos de diferenciação magmática, ambos os elementos, Zr e Th, são incompatíveis e tornam-se tipicamente mais enriquecidos relativamente ao elemento compatível Sc. Embora tanto o Zr como o Th estejam enriquecidos nos minerais pesados, o zircão é mais abundante do que a monazite. Desta forma, durante os processos de reciclagem, a tendência geral é para um aumento mais acentuado da razão Zr/Sc relativamente a Th/Sc. Esse enriquecimento é particularmente evidente num grupo de amostras arenosas provenientes de diferentes unidades (VNC1, Cba1, Be1, VS2, MM5). No entanto, num pequeno grupo de amostras do Quaternário (PF1, Fa1 e Pt1) observa-se um incremento da razão Th/Sc de forma mais ou menos independente dos valores de Zr/Sc, que se mantêm semelhantes aos da crosta continental e aos do NASC, indicando a introdução de Th em minerais pesados, provavelmente na monazite.

Em resumo, pode dizer-se que os sedimentos argilosos do Algarve resultaram de um intenso processo de transformação, mistura e reciclagem da crosta continental de onde provêm.



Na Fig. IV.48, em que as razões Zr/Sc e Th/Sc são apresentadas em escala logarítmica, observa-se o aumento de ambas com a maior diferenciação magmática (evolução MORB \rightarrow crosta continental) (linha 1). Verifica-se que apenas algumas

amostras provêm de uma composição intermédia e as restantes de uma fonte félsica. A linha 2 mostra a evolução dos materiais argilosos do Algarve, a partir dessa fonte félsica, por meio de intenso processamento sedimentar, em que a razão Zr/Sc aumenta mais ou menos independentemente de Th/Sc devido à calibração e à concentração do Zr no mineral pesado zircão (McLennan & Murray, 1999).



Em relação às características da área-fonte verifica-se, em todos os gráficos, a formação de um grupo restrito de amostras destacadas do conjunto e que se projectam invariavelmente mais perto da composição de um basalto (MORB) do que de materiais continentais, uma vez que é caracterizado por razões Th/Sc, La/Sc, Zr/Sc, La/Yb e Sm/Eu significativamente mais baixas, e por anomalias de Eu praticamente inexistentes. Esse grupo é formado por amostras do complexo vulcano-sedimentar e da unidade de pelitos de Silves, de idade Triásico-Hetangiano.

A apresentação dos gráficos Th/Sc versus La/Sc para as amostras provenientes das diversas unidades e idades geológicas (Fig. IV.49) destina-se a melhorar a visualização das características da área-fonte.

As amostras da unidade de pelitos de Silves apresentam a mais ampla gama de variação, desde uma composição máfica até uma bastante evoluída, resultante de reciclagem sedimentar. A forte correlação linear entre Th/Sc e La/Sc, formando uma recta que passa pela origem e pela composição média do MORB e da crosta continental, indica que existe uma mistura de componentes félsicos e máficos. Esta variação na área-fonte, desta unidade, tinha já sido sugerida pela análise do diagrama A-CN-K.

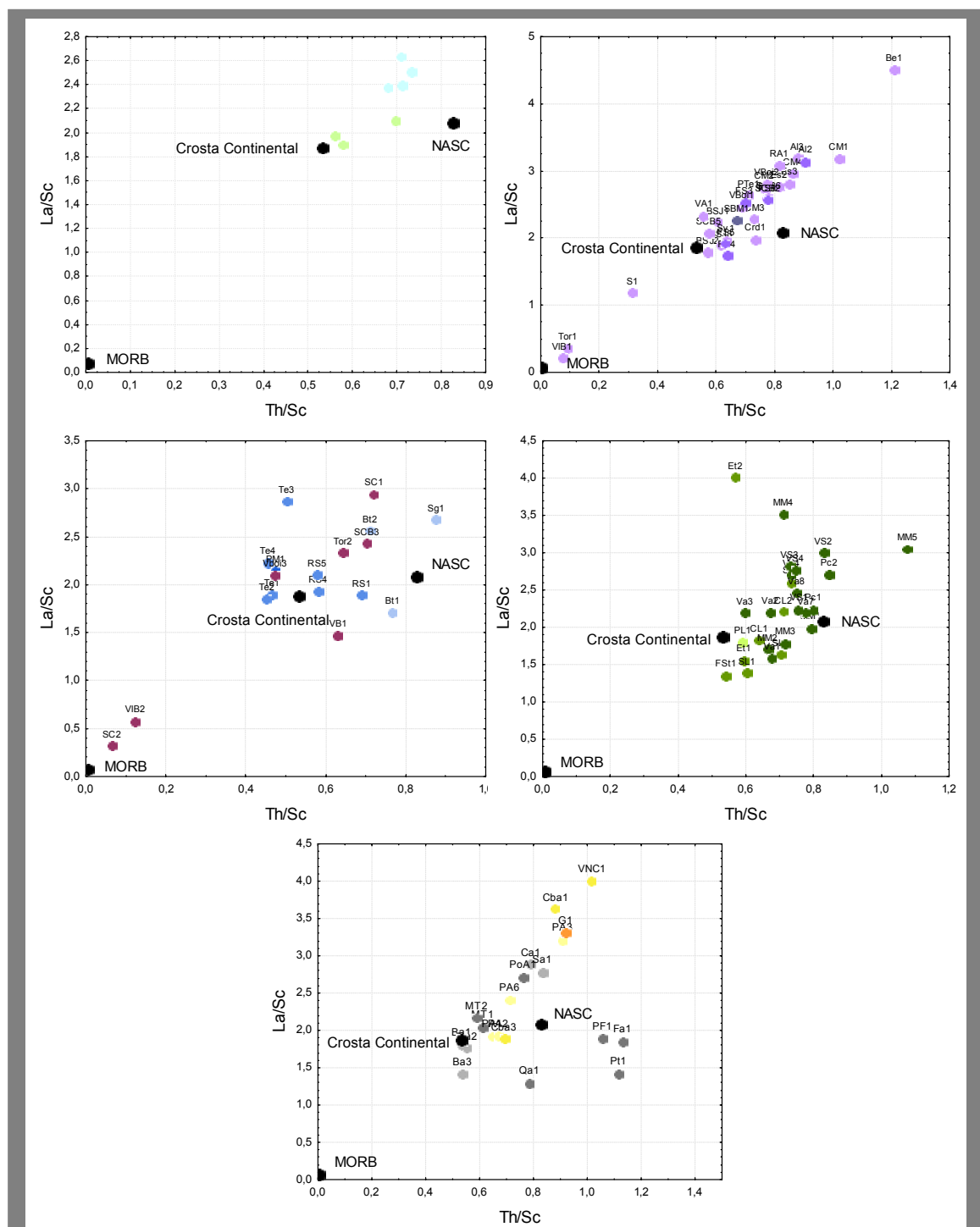


Fig. IV.49 - Diagramas binários das razões Th/Sc versus La/Sc para os vários grupos de amostras considerados.

Do complexo vulcano-sedimentar, apenas duas amostras evidenciam maior afinidade com o MORB, sendo as restantes características da crosta continental. De facto as duas amostras com afinidade ao MORB representam uma mistura de piroclastos alterados e de

argilas e, por isso, o seu carácter basáltico está profundamente marcado na assinatura de elementos traço.

Nas unidades do Jurássico, do Cretácico e do Cenozóico observa-se apenas a proveniência a partir da crosta continental granodiorítica, ou de fontes mais félsicas, graníticas, como indicam os elevados valores das razões Th/Sc e La/Sc e como já havia sido sugerido a partir dos diagramas dos elementos maiores (A-CN-K).

As concentrações de TR nas rochas sedimentares são geralmente normalizadas para os valores médios dos argilitos (NASC), mas também se podem usar os valores condriticos. Apresenta-se, em seguida, os padrões de TR para diversos grupos de amostras normalizadas quer para os condritos (valores de Nakamura, 1974), quer para o NASC (Gromet *et al.*, 1984) (Fig. IV.50, IV.51, IV.52, IV.53). Na construção dos padrões de TR deve referir-se que apenas os elementos apresentados no eixo x foram determinados, tendo os restantes sido extrapolados.

As unidades de argilas residuais resultantes da alteração de xistos e grauvaques do Carbonífero apresentam um padrão (normalizado para os condritos) típico da crosta continental superior, com enriquecimento em TR e fraccionação entre TR leves (TRL) e pesadas (TRP), como mostram os valores da razão La_N/Yb_N , variáveis entre 8.10 e 10.8, o que indica a cristalização de olivina e piroxena, ambas com elevados coeficientes de partição para as TRP, deixando os fundidos residuais empobrecidos nestes elementos, em comparação com as TRL.

Além disso, apresentam anomalia negativa de Eu que é típica da crosta continental superior. As anomalias de Eu são controladas pelos feldspatos, particularmente nos magmas félsicos. Tal deve-se ao facto de o Eu divalente ser compatível na plagioclase e no feldspato K, em contraste com as outras TR existentes vulgarmente no estado trivalente, que são incompatíveis. Assim, tanto a remoção de feldspato do magma félsico por cristalização fraccionada como a fusão de rochas nas quais o feldspato é retido na fonte, originam anomalias negativas de Eu no fundido.

A distribuição das TR na composição média dos argilitos (como o NASC) é amplamente aceite como sendo paralela ao padrão das TR da crosta continental superior (Taylor & McLennan, 1985). Embora com composição muito semelhante à do NASC, as argilas carboníferas apresentam-se ligeiramente enriquecidas em TR leves o que se deve às suas características mais aluminosas (veja-se Fig. IV.37) e como evidencia a correlação positiva entre o Al_2O_3 e as TR leves (La, Ce, Nd) (Fig. IV.41).

A unidade de Arenitos de Silves apresenta padrões de TR semelhantes aos das unidades carboníferas, embora tanto as razões La_N/Yb_N (6.0 a 13) como o enriquecimento geral em TR sejam mais variáveis, o que se deve sobretudo a diferenças na granulometria, estando as amostras mais argilosas mais enriquecidas em TR, como é usualmente observado.

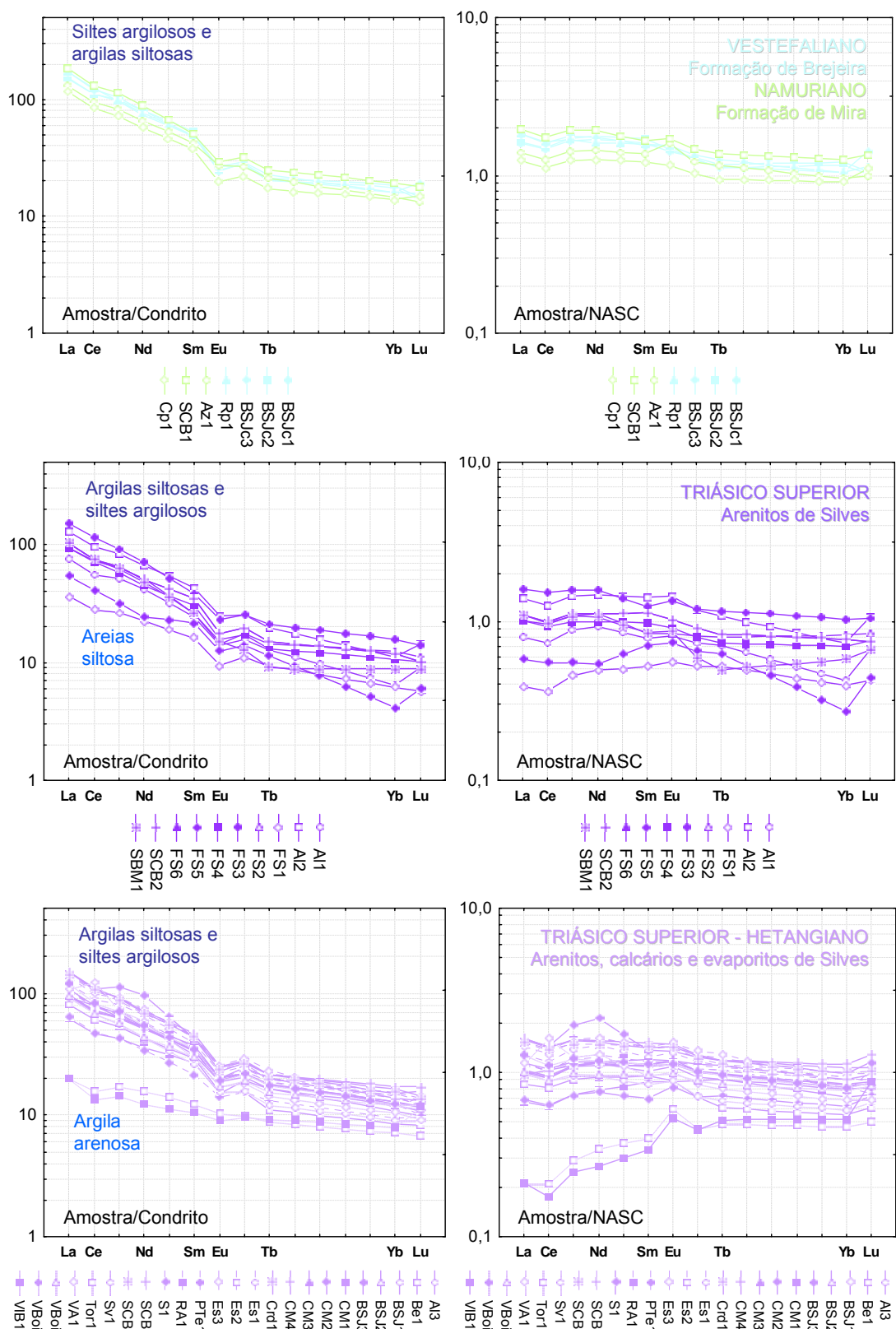
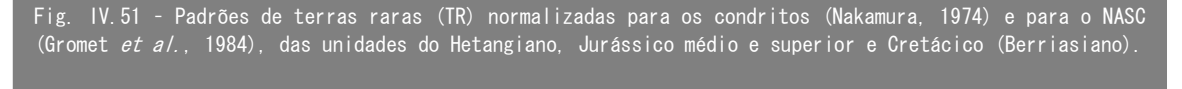
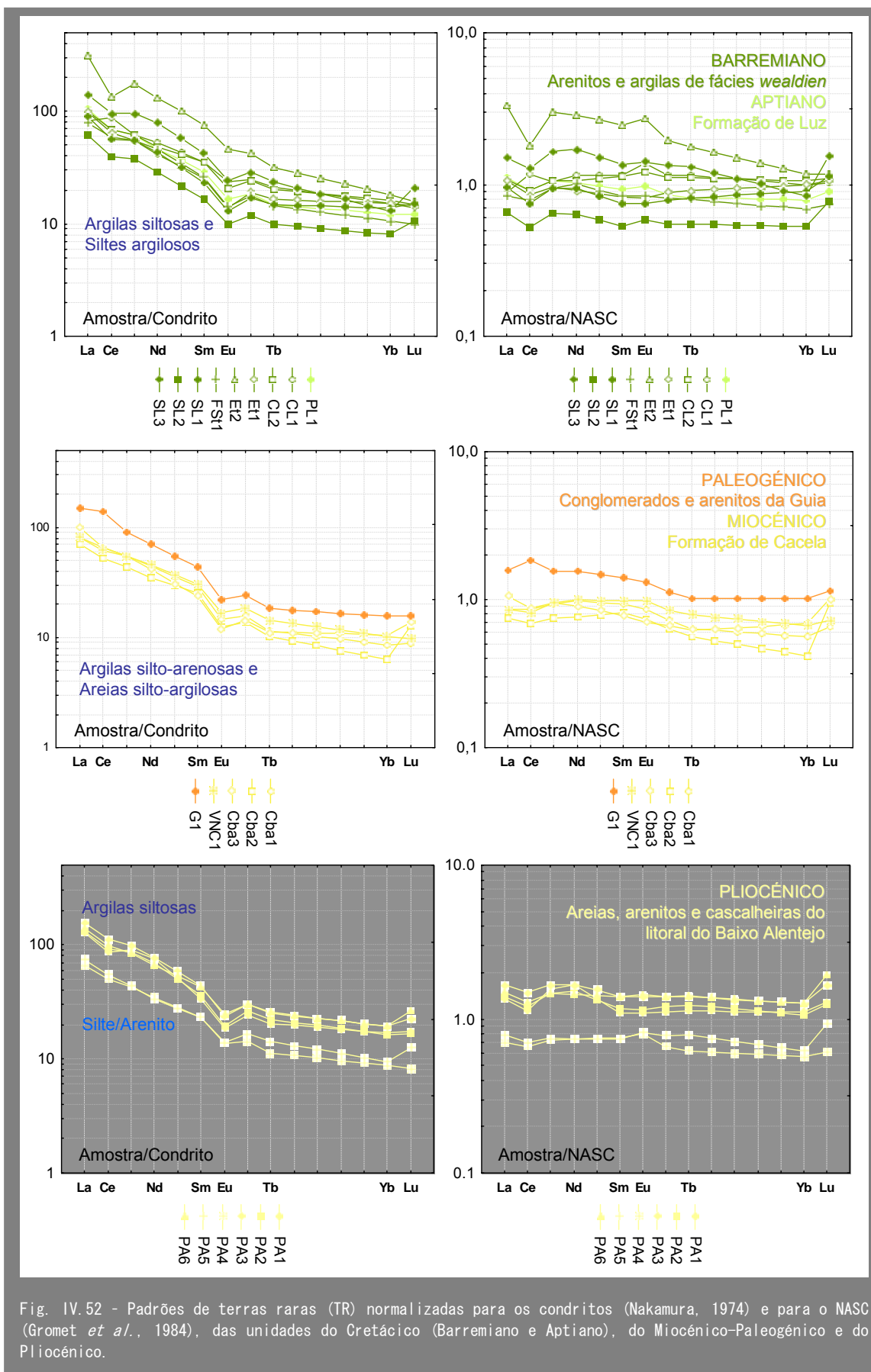
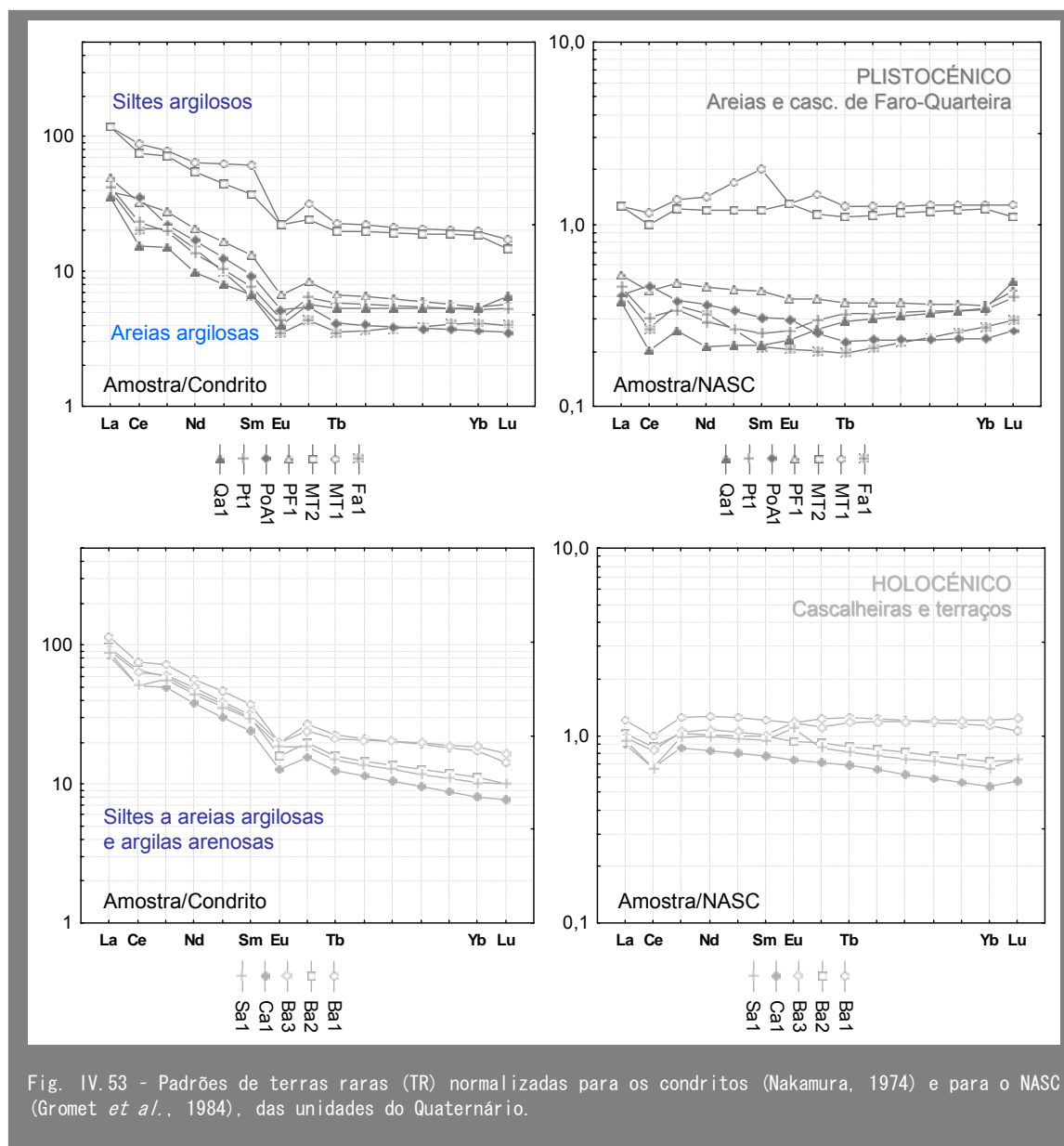


Fig. IV.50 - Padrões de terras raras (TR) normalizadas para os condritos (Nakamura, 1974) e para o NASC (Gromet *et al.*, 1984), das unidades do Carbonífero, Triásico e da transição Triásico-Hetangiano.







Nos diagramas correspondentes à unidade de arenitos, calcários e evaporitos de Silves, observa-se claramente dois tipos de padrão:

- Um evidenciado pela maioria das amostras que é o típico para a crosta continental superior, com razão La_N/Yb_N variável entre 5.7 e 11.7.
- O outro, em duas amostras (Tor1 e VIB1), apresenta muito fraca fraccionação entre TRL e TRP, como mostram os baixos valores da razão La_N/Yb_N (2.5-2.8), e ausência de anomalia de Eu, indicando claramente uma fonte mais máfica, embora o padrão não seja propriamente o dos basaltos do tipo MORB.

No Complexo vulcano-sedimentar (Fig. IV.50) observa-se um padrão semelhante ao da crosta continental superior, com La_N/Yb_N variável entre 7.2 e 11.3, embora igualmente

esteja patente o efeito da granulometria mais grosseira da amostra Tor2 que origina menor proporção de TR em geral, bem como a menor fraccionação entre TRL e TRP de duas amostras (SC2 e VIB2) devido à sua proveniência a partir de uma fonte mais máfica, como já havia sido mostrado nos gráficos entre elementos incompatíveis e compatíveis (Fig. IV.47 e IV.49). Estas amostras apresentam menores razões La_N/Yb_N (de 3.4 a 6.8) e ausência de anomalia de Eu.

Em relação às amostras do Jurássico médio e superior o padrão geral é semelhante ao da crosta continental superior, com razão La_N/Yb_N variável de 5.9 a 14.7, embora apresentem a particularidade de possuir uma ligeira anomalia negativa de Ce particularmente evidente nas amostras de maior proporção carbonato / argila. Esse facto está relacionado com a origem marinha destas unidades, uma vez que a anomalia de Ce ocorre em resposta à oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} na água do mar e a precipitação de Ce^{4+} da solução sob a forma de CeO_2 (Rollinson, 1993). Pode acontecer na água dos rios uma remoção semelhante do Ce, mas o processo é muito menos efectivo e geralmente não deixa marcas no padrão de TR dos sedimentos (Rollinson, 1993; Fleet, 1984).

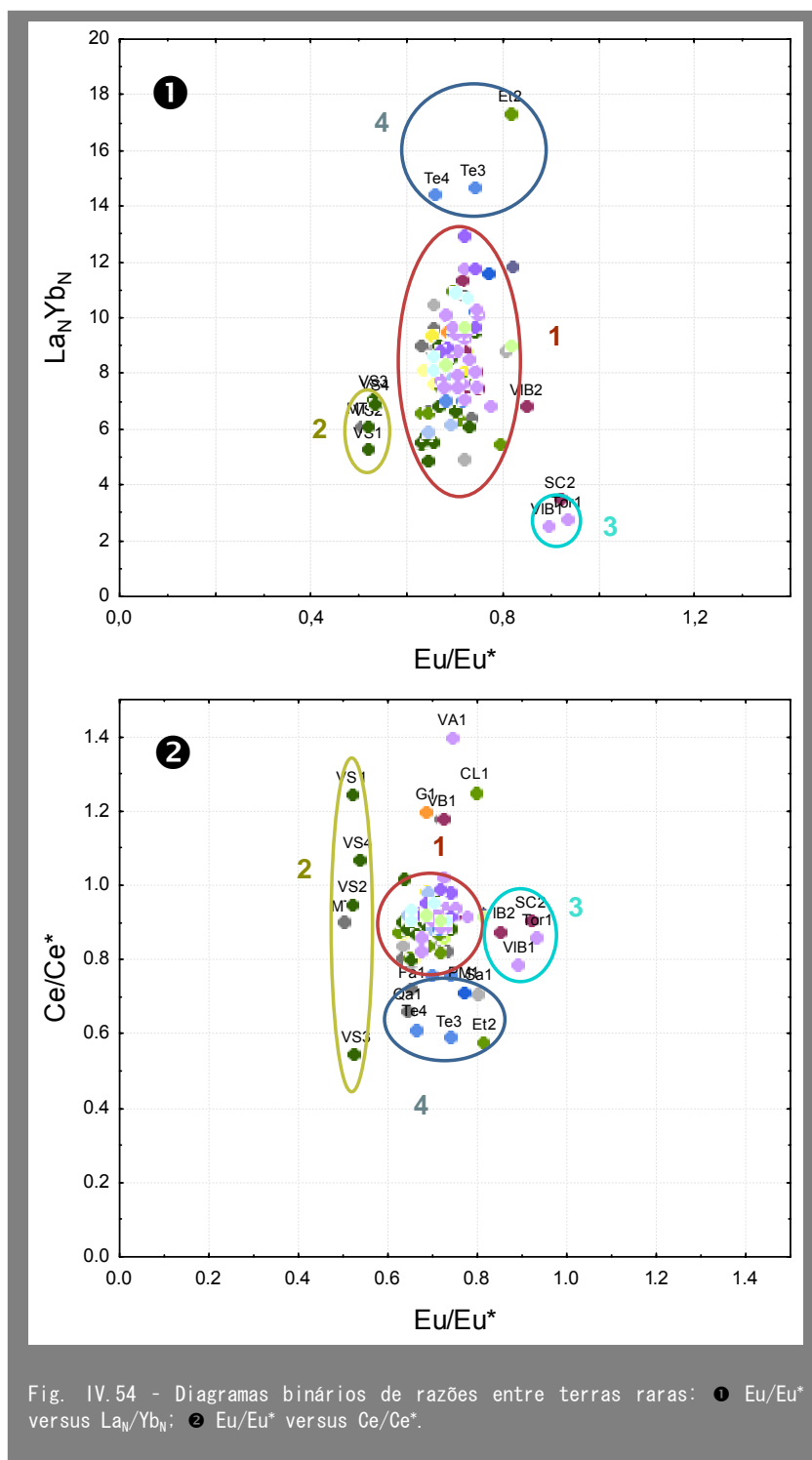
As argilas do Cretácico apresentam um padrão semelhante ao da crosta continental superior, embora, com variação no conteúdo geral de TR devido à diferente granulometria dos sedimentos. No grupo de amostras da Formação de Sobral observa-se um conjunto (amostras VS) que tem maiores anomalias de Eu do que as restantes, como é claramente evidente nos gráficos Th/Sc versus Eu/Eu* e Sm/Eu versus La/Yb (Fig. IV.47). Estas amostras, provenientes do barreiro de Vale de Silves, têm provavelmente uma origem distinta das restantes da mesma formação.

Em relação às amostras da unidade de fácies *wealdien* do Cretácico, observa-se que uma (ET2) tem características distintas das restantes por ausência de anomalia negativa acentuada de Eu e presença de anomalia negativa de Ce, bem como uma maior fraccionação entre TRL e TRP, mais uma vez sugerindo variações na composição da área-fonte. Esta amostra constitui um *outlier* relativamente à média para a formação.

Nas unidades miocénicas e pliocénicas mais uma vez se observa o mesmo padrão típico da crosta continental superior, com La_N/Yb_N variável de 7.5 a 11.1.

A unidade de areias e cascalheiras de Faro-Quarteira é essencialmente constituída por areias argilosas e daí apresentarem menor proporção total de TR, embora o padrão seja semelhante ao que tem vindo a ser descrito, podendo, por vezes, evidenciar pequena anomalia de Ce. As duas amostras mais argilosas (MT1 e MT2) provêm do mesmo barreiro mas apresentam um padrão algo diferente caracterizado por grande anomalia de Eu na amostra MT1, semelhante ao observado nas amostras VS do Cretácico.

Nas amostras do Holocénico, o padrão é enriquecido em TRL, com anomalia negativa de Eu e fraca anomalia negativa de Ce.



Em resumo, pode dizer-se que os padrões de TR dos vários grupos de amostras correspondentes às matérias primas argilosas são, na generalidade, semelhantes entre si, podendo as principais diferenças ser observadas tanto ao nível do grau de fraccionamento entre TRL e TRP como das anomalias de Eu e de Ce (veja-se Fig. IV.54).

Na maioria das amostras (grupo 1) a razão $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ varia entre cerca de 5 e 13, a anomalia negativa de Eu situa-se entre 0.6 e 0.8 e sendo a anomalia negativa de Ce

muito fraca ou inexistente, variando entre 0.8 e 1. Excepções a estes valores englobam: as amostras da série VS e a MT1 (grupo 2) que se caracterizam por maiores anomalias negativas de Eu; as amostras do grupo 3, com baixa fraccionação das TRL e fracas anomalias negativas de Eu, constituída por amostras do complexo vulcano-sedimentar e dos pelitos de Silves, cuja proveniência é uma fonte mais máfica; o grupo 4, formado essencialmente por duas amostras da Formação do Telheiro (Jurássico) e uma amostra do Cretácico, caracteriza-se não só por maior fraccionação de TRL, como também por anomalias negativas de Ce mais acentuadas, com valores próximos de 0.6, o que está relacionado com a sua origem marinha, sendo a anomalia tanto mais acentuada quanto maior a percentagem de calcite presente na amostras, como mostra a comparação da Fig. IV.50 com a Fig. IV.25.

Para além da composição da área-fonte e outros processos, já referidos, de calibração sedimentar e meteorização, as amostras estudadas mostram ainda algumas evidências de terem sido sujeitas a fenómenos pós-deposicionais. Embora não tenham sido objecto de estudo intensivo foi possível constatar a presença destes fenómenos aquando do estudo de um perfil sedimentar, essencialmente constituído por níveis argilosos e arenosos, formado por 8 amostras (Va1 a Va8) num barreiro de idade cretácica (Trindade *et al.*, 2006).

Frequentemente encontra-se variações redox nos níveis cretácicos do Algarve. No perfil em causa, a maioria das amostras continha goetite, mas numa delas foi encontrada pirite (Va4) e noutra hematite (Va6). Ao analisar a variação da concentração dos elementos ao longo do perfil verificou-se um aumento da concentração de U, As, Zn e Co na amostra Va4, representativa de condições redutoras. Estes enriquecimentos foram interpretados como resultantes da actividade de microrganismos que, em ambiente redutor, conseguem mudar o estado de oxidação destes elementos tornando-os em espécies insolúveis que são, posteriormente incorporadas nos sedimentos.

Por outro lado, o estudo mineralógico da unidade de pelitos de Silves (secção IV.2.1.3) mostra o forte predomínio de ilites relativamente a outros minerais argilosos e cujo índice de cristalinidade varia desde boa, o que indica a existência de ilites detríticas, até má, sugerindo a formação de ilites autigénicas, muito provavelmente à custa de metassomatismo potássico nas fases iniciais da diagénese. A transformação de esmectite em ilite durante estados avançados de diagénese não parece ter ocorrido, pelo menos significativamente, dada a ausência de interstratificados de ilite-esmectite. No entanto, a elevada percentagem de K e Cs (veja-se Fig. IV.37 e Fig. IV.39) nas unidades de pelitos e arenitos de Silves, sugere a mobilização destes elementos após a sua deposição na bacia sedimentar.

IV.3.2.2 INDICADORES GEOQUÍMICOS DOS DEPÓSITOS ARGILOSOS

Da análise geoquímica efectuada verifica-se que algumas diferenças encontradas, nomeadamente no padrão das TR, ou as diferenças nas características da fonte félsica-

máfica, foram, por vezes, mais acentuadas no seio de uma mesma unidade ou grupos de unidades inicialmente considerados (veja-se o caso dos pelitos de Silves), do que entre grupos diferentes. Tal deve-se ao facto de não se estar a comparar a variabilidade de materiais provenientes do mesmo barreiro com materiais de barreiros distintos, mas de tentar encontrar características geoquímicas típicas de certas unidades, mesmo que estejam distribuídas por todo o Algarve e tenham sido recolhidas em barreiros diferentes. Isto torna-se bastante mais complicado porque a variabilidade associada é obviamente maior.

Embora tudo indique ser difícil definir indicadores geoquímicos para as várias unidades, dada a variabilidade referida, o fundamental é diferenciar vários tipos de matérias primas argilosas independentemente da formação geológica a que pertencem, de modo a que seja possível avaliar se determinada cerâmica se encaixa na assinatura geoquímica das argilas do Algarve.

No entanto, tendo-se estudado várias unidades argilosas tem-se a oportunidade de avaliar mais profundamente — que é um dos objectivos inicialmente definidos — a possibilidade de distinguir geoquimicamente as várias unidades ou grupos delas.

O facto de se trabalhar numa escala regional alargada, onde se compara diferentes unidades de níveis geológicos espacialmente distribuídos por uma área de várias centenas de Km², leva a que a quantidade de informação seja elevada, de modo que a comparação e a sistematização dos dados exige um tratamento estatístico adequado. Assim, na procura de uma ferramenta que ajudasse no estabelecimento de grupos geoquimicamente distintos das matérias primas argilosas do Algarve, recorreu-se à análise multivariada que possibilita o estudo de um amplo conjunto de dados.

A análise em componentes principais (ACP) foi aplicada aos dados correspondentes às argilas e aos materiais argilosos que podem ser utilizados como matéria prima na cerâmica, com o objectivo de examinar graficamente correlações químicas entre as variáveis e agrupamentos entre amostras e, ainda, testar se correspondem a indivíduos da mesma unidade geológica ou idade.

Na ACP foram retidos, com base nas características dos factores obtidos e no *ScreePlot*, os três primeiros eixos factoriais que, na globalidade, são responsáveis por 64.1 % da variância do sistema de dados (Quadro IV.9).

Quadro IV.9 - Características dos eixos factoriais retidos em ACP.

	Valor próprio	% Explicação	% Acumulada
Factor 1	15.7	44.8	44.8
Factor 2	4.38	12.5	57.3
Factor 3	2.37	6.77	64.1

Na realidade observou-se que o primeiro factor explica quase metade da variância, tendo o segundo, uma percentagem de explicação muito mais reduzida. Embora estes três primeiros factores em conjunto não tenham uma percentagem de explicação muito elevada,

não foram considerados mais porque a explicação está repartida, a partir do 3º eixo, por percentagens muito reduzidas e semelhantes.

A Fig. IV.55 e o Quadro IV.10 mostram que o factor 1 (F1) é explicado por numerosas variáveis fortemente correlacionadas entre si, principalmente o Al_2O_3 , o TiO_2 , as TR, o Ta e o W, sendo todos eles geralmente considerados elementos imóveis. Em menor proporção é também explicado pelo par Sc-Cr, bem como pelo Rb e o Ga. Estes elementos contribuem para o extremo negativo deste factor (F1-).

O CaO não está tão bem representado no sistema de eixos como a maioria das variáveis acima referidas, mas constitui a variável responsável pelo outro extremo deste eixo (F1+).

O factor 2 tem contribuições de diversos elementos mas de forma significativamente mais fraca do que o factor 1, nomeadamente do K_2O , P_2O_5 , MgO, Cs, e Co (F2+), opondo-se a SiO_2 , Zr e Hf (F2-). Cada um destes grupos apresenta elementos correlacionados

entre si, destacando-se como mais fortes as correlações observadas entre Cs- P_2O_5 , Fe_2O_3 -Co-Zn e Zr-Hf.

Os elementos que mais contribuem para o factor 3 são o P_2O_5 e o Fe_2O_3 situados em posições opostas, F3+ e F3-, respectivamente. Contudo, estes elementos estão relativamente mal representados no plano considerado, projectando-se em posições bastante distantes do círculo unitário que representa a correlação máxima.

Assim, a maior condicionante da distribuição elementar está relacionada com o facto de se tratar de materiais argilosos e, portanto, muito ricos em Al_2O_3 . A forte correlação entre Al_2O_3 e TR sugere que estas residem primariamente na fracção argilosa, embora não tenha necessariamente que haver uma correlação directa com os minerais argilosos (MacLennan, 1989). No entanto, estes minerais parecem, de facto, ser os principais portadores das TR, uma vez que tanto o Zr-Hf (existente no zircão juntamente com TR) ou o P_2O_5 (na monazite) não estão correlacionados com o Al_2O_3 . O Zr-Hf está mais correlacionado com o SiO_2 , sugerindo a presença de zircão nos sedimentos mais arenosos.

Quadro IV.10 - Coordenadas das variáveis em ACP.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Fe			0.52
Ti	0.81		
Ca	-0.67		
K	0.53	0.66	
P		0.60	-0.45
Si		-0.69	
Al	0.87		
MgO		0.66	
Sc	0.65		
Cr	0.65		
Co		0.50	
Ga	0.71		
Rb	0.79		
Zr	0.64	-0.55	
Sb	0.62		
Cs		0.60	
Ba	0.589		
La	0.89		
Ce	0.90		
Nd	0.90		
Sm	0.85		
Eu	0.87		
Tb	0.90		
Lu	0.87		
Hf	0.63	-0.62	
Ta	0.91		
W	0.84		
Th	0.93		
U	0.57		

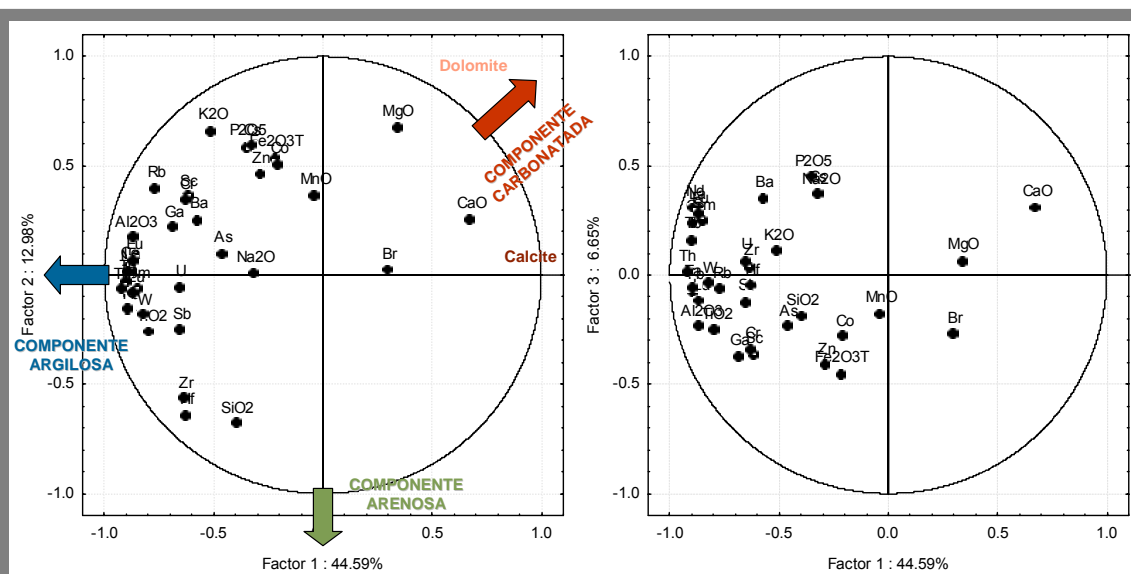


Fig. IV.55 - Análise em Componentes Principais (ACP) no sub-espaco R^n , considerando todas as variáveis activas.

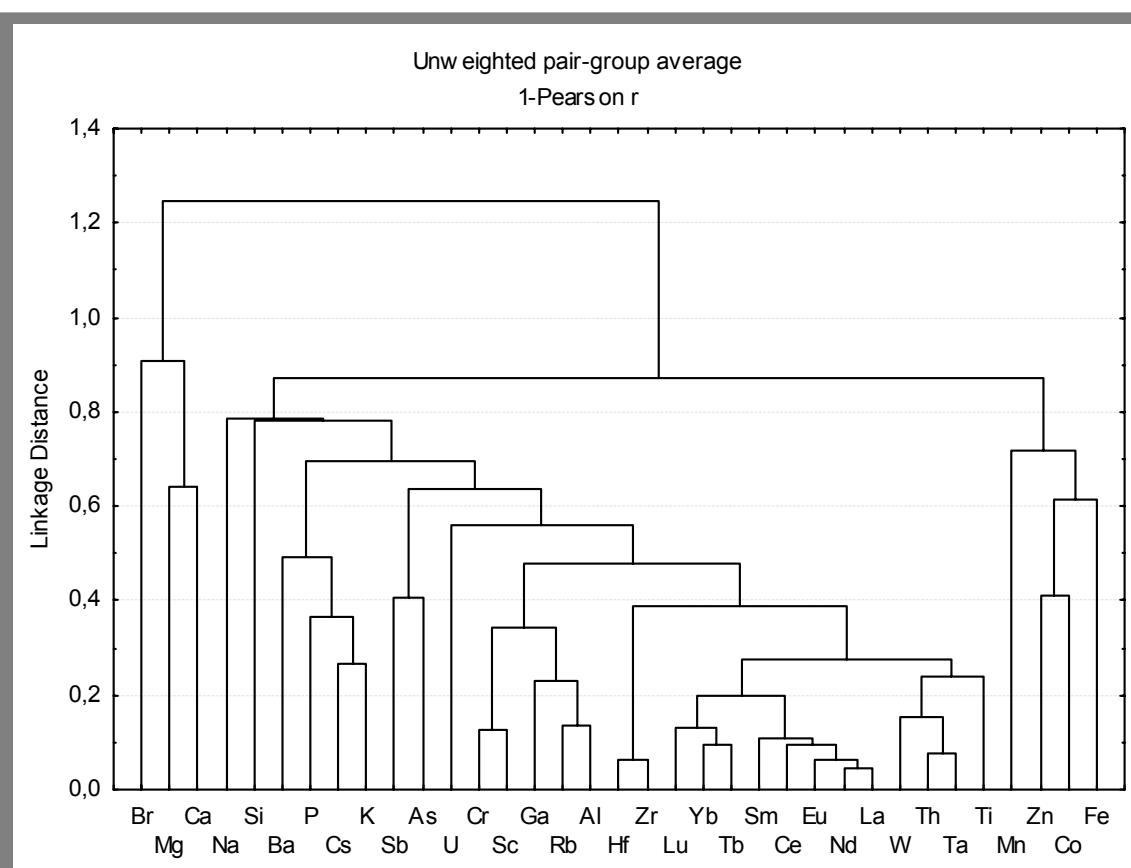


Fig. IV.56 - Análise grupal das variáveis usando o coeficiente de correlação de Pearson e o método de agrupamento UPGMA (*Unweight pair-group averages*).

Em geral, pode dizer-se que o F1- representa a componente argilosa e engloba todos os elementos que estão associados com ela; o campo abrangido pelo F1+ e o F2+ representa a componente carbonatada, podendo a posição das amostras em relação aos eixos indicar a importância do tipo de carbonato presente (calcite ou dolomite).

De forma semelhante à ACP, a análise grupal (Fig. IV.56) permite evidenciar as mesmas relações entre os elementos. O CaO e o MgO que estão fracamente correlacionados formam, conjuntamente com o Br, um grupo à parte. Dos restantes elementos, alguns metais de transição (Fe, Zn, Co e Mn) formam um grupo distinto, e constituindo todos os outros, um grande grupo em que as principais correlações dizem respeito às TR com o W, Th, Ta e Ti, o qual se correlaciona não só com o Zr-Hf e com o Al_2O_3 , mas também com o Rb, Ga, Sc e Cr. Os elementos do grupo correspondente aos elementos móveis, K, Cs, P_2O_5 e o Ba correlacionam-se entre si, mas estão fracamente correlacionados com os referidos anteriormente.

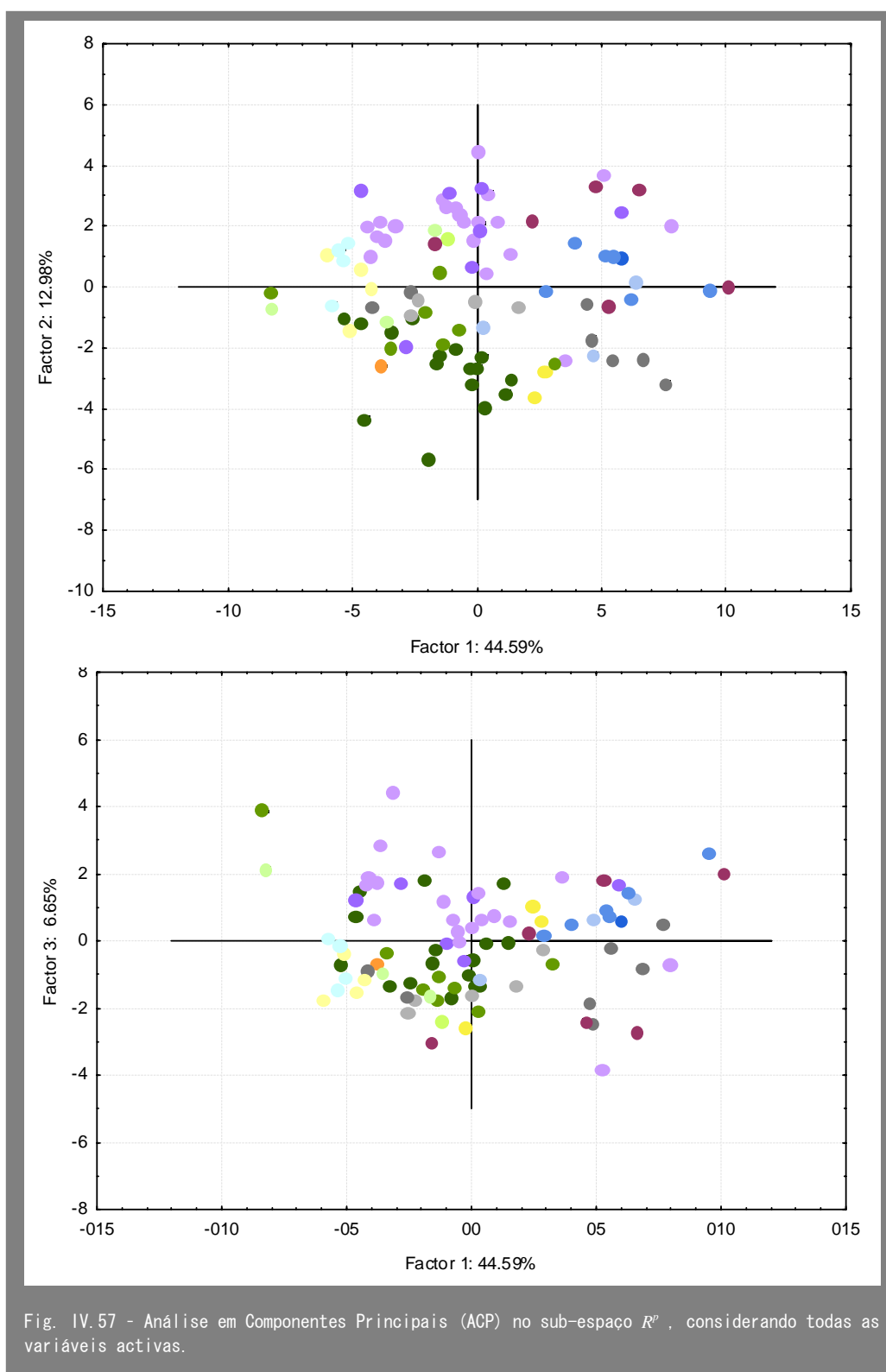
A projecção em R^p está representada na Fig. IV.57. Observa-se que as amostras de idade compreendida entre o Triásico e o Hetangiano (unidades de arenitos e pelitos de Silves e do complexo vulcano-sedimentar) projectam-se maioritariamente no lado do F2+, o que indica dependerem essencialmente das variáveis MgO, K, Cs e P. Grande parte destas amostras situa-se sobre F2, sugerindo que os elementos referidos são os principais discriminantes. No entanto, ocorrem desvios para ambos os lados ao longo de F1. Tal deve-se ao facto, observado na mineralogia, de este grupo de amostras conter quantidades muito variáveis de carbonatos (geralmente dolomite), bem como variações na proporção de fracção argilosa, mais abundante nas amostras classificadas granulometricamente por argilas siltosas do que nos siltes argilosos ou areias silto-argilas (veja-se secção IV.1). Quando os carbonatos são muito abundantes, o CaO passa a ser um elemento condicionante importante, projectando-se as amostras na direcção de F1+ (na figura bolas em azul, lilás e avermelhado), enquanto, se os carbonatos não estão presentes, as amostras deslocam-se no sentido oposto (F1-), referente à maior riqueza em minerais argilosos.

Do ponto de vista mineralógico, as amostras do Jurássico são argilas calcárias e, portanto, com abundante calcite, o que explica a sua projecção no lado F1+.

As amostras do Carbonífero projectam-se ao longo de F1-, indicando que são muito argilas, ricas em Al_2O_3 , em TR e em outros elementos imóveis associados.

A maioria das amostras do Cretácico projecta-se no campo definido por F1- e F2- indicando tratar-se de amostras mais siliciosas (arenosas) e mais ricas em Zr-Hf.

A distribuição das amostras do Cenozóico é semelhante às do Cretácico, apresentando ampla variação e projectando-se quase exclusivamente no lado F2-.



O factor 3 (F3) causa ligeiro desvio das amostras do Jurássico e do Triásico-Hetangiano no sentido do enriquecimento em P_2O_5 , Cs, Na_2O e Ba, e as amostras do

Cenozóico, do Cretácico e do Carbonífero no sentido do maior enriquecimento em Fe_2O_3 e em Zn.

Na discussão anteriormente efectuada verificou-se que os factores são definidos essencialmente com base nos elementos maiores, dependendo essencialmente das relações entre Al_2O_3 , SiO_2 , CaO e MgO. No entanto, observou-se que numa mesma unidade, estes elementos podem ser muito variáveis, consoante a proporção de minerais como quartzo, calcite, dolomite, minerais argilosos, etc. As flutuações nas concentrações de elementos maiores como o Ca, o Si e o Mg, essencialmente concentrados na fracção grosseira dos sedimentos, têm um efeito diluidor da concentração dos elementos traço.

Embora estas características sejam importantes, pois foi possível distinguir as várias unidades geológicas com base no tipo e na proporção de minerais (veja-se secção IV.2.2), pretende-se, caso seja possível, definir indicadores geoquímicos das várias unidades ou grupos de unidades, isto é, encontrar os elementos cuja concentração num mesmo grupo de amostras tenha menor variabilidade do que entre grupos diferentes.

Da análise efectuada até este ponto verificou-se heterogeneidade química ao nível de cada unidade geológica ou grupos de unidades de características mineralógicas semelhantes, mas homogeneidade quando se considera o conjunto total de dados e grupos, ou seja, sobreposição na composição química dos vários grupos considerados e, como consequência, o reconhecimento das assinaturas geoquímicas dos vários depósitos não é fácil.

Para minimizar os efeitos provocados pela mineralogia, sobretudo a variação na quantidade de carbonatos, bem como pela granulometria, os dados devem ser normalizados antes de se avançar mais profundamente na análise estatística multivariada, de modo a que se possa obter informação mais relevante, diminuindo erros de interpretação. A normalização dos dados geoquímicos constitui um procedimento necessário para compensar a influência de certos processos geológicos naturais na variabilidade da concentração dos elementos. Este procedimento permite obter uma nova base de comparação através da qual é possível estabelecer mais correctamente a magnitude de possíveis anomalias naturais, fornecendo informação mais fidedigna da variabilidade geoquímica natural.

Muitas vezes, a questão consiste em definir qual o melhor elemento a ser utilizado na normalização. Têm sido sugeridos vários elementos, principalmente o Al, mas também o Sc, Si, Fe, TR, Ca, etc. (Condie *et al.*, 1991; Shotyk *et al.*, 1998; Fralick, 2003; Dias & Prudêncio, *in press*; Sanei *et al.*, 2001). Uma síntese das razões para a utilização dos vários elementos pode ser encontrada em Dias & Prudêncio (*in press*). A normalização permite eliminar os efeitos de enriquecimento e de diluição causada pela mobilidade dos elementos e pela fraccionação hidrodinâmica.

Nas amostras estudadas, foram observados efeitos na concentração dos elementos provocados por variações na quantidade de carbonatos, ou ausência destes, bem como por variações na granulometria e consequentemente na proporção de fracção arenosa / fracção argilosa que têm um efeito diluidor e concentrador de elementos traço, respectivamente.

Como vários factores contribuem para as concentrações observadas, foram testadas várias hipóteses na procura do melhor elemento para a normalização. Assim, fez-se ACP após a normalização de cada amostra pelo respectivo valor de Al_2O_3 , de SiO_2 , de Sc e de $(\text{CaO}+\text{MgO})$. Também se tentou a normalização para a amostra BSJc1 que é a mais aluminosa e sem carbonatos, proveniente de um antigo barreiro de xisto argilizado do Carbonífero e representando a composição mais próxima da fonte de matéria prima. Em todos os casos, a ACP foi efectuada quer considerando todas as variáveis activas, quer considerando os elementos maiores, com elevada influência na concentração elementar, como suplementares.

Das várias normalizações efectuadas, a relativa à amostra BSJc1 não permitiu clarificar a situação uma vez que se obteve um padrão muito semelhante ao original, o mesmo acontecendo com a normalização pela sílica. Relativamente à normalização pelo $(\text{CaO}+\text{MgO})$, a grande amplitude de variação deste parâmetro (de 0 a 48) obrigou à existência de valores que se projectam muito longe uns dos outros dificultando a observação dos eixos em ACP. No entanto, reteve-se da sua observação que, quando se considera os eixos não principais F2 e F3, explicados principalmente pelo Fe_2O_3 e pelo MnO, respectivamente, embora haja uma área onde as unidades do Cretácico e do Cenozóico se projectam em sobreposição, ocorre uma tendência do Cenozóico para se desenvolver no sentido do enriquecimento em Fe_2O_3 e em MnO, diferentemente ao Cretácico.

A normalização pelo Al_2O_3 revelou-se uma boa opção uma vez que é um elemento geralmente imóvel, ou seja, que não é afectado significativamente por processos diagenéticos iniciais e por condições redox. Além disso, encontra-se concentrado na fracção argilosa (tal como a maioria dos elementos analisados) sendo indicativo da existência de aluminossilicatos (minerais argilosos).

Com o Sc foram obtidos resultados semelhantes aos do Al_2O_3 , uma vez que também é um elemento conservativo, sendo um dos iões mais resistentes e que tende a permanecer em ambientes superficiais. Shotyk *et al.* (1998) e Dias & Prudêncio (in press) apontam várias razões para a vantagem do uso do Sc, nomeadamente o facto de não ser enriquecido nem empobrecido quando se compara a crosta continental com o manto primitivo, pelo que se comporta de forma mais conservativa do que o Al.

Embora o efeito produzido por ambas as normalizações (Al_2O_3 e Sc) seja semelhante, a normalização pelo Sc mostrou-se mais efectiva para diminuir o efeito provocado por variações das características félsica – máfica da área-fonte que, como se viu anteriormente, é também um factor que causa variabilidade nas unidades de pelitos de Silves e, principalmente, no complexo vulcano-sedimentar. A principal diferença reside no facto de que, com o Al, os metais pesados explicam o F2 e os elementos móveis o F3, enquanto com a normalização para o Sc, o eixo F2 é logo explicado pelos elementos móveis que é onde de facto se encontram as maiores diferenças entre algumas unidades. Outra grande vantagem do Sc prende-se com o facto de ser um elemento passível de determinação com elevada precisão e exactidão por análise por activação neutrónica, uma

técnica usualmente empregue em estudos arqueométricos de proveniência de materiais e também empregue neste trabalho.

As características do sistema de eixos obtidos após normalização para o Sc, considerando os três primeiros factoriais, são apresentadas nos quadros IV.11 e IV.12, podendo as projecções, quer das variáveis, quer das amostras, ser observadas nas figuras IV.58 e IV.59.

Mesmo após a normalização para o Sc e considerando os elementos maiores Si, Al, Ca e Mg, como variáveis suplementares, observa-se uma forte associação entre as TR e os elementos incompatíveis e imóveis, como os pares Zr-Hf e Ta-Th, que, no conjunto são os que mais contribuem para a definição do eixo F1- (Fig. IV.58 ①). Note-se que a relação entre Zr-Hf e TR é agora observada, uma vez que se diminuiu o efeito da associação destes elementos com a fracção arenosa. Para o sentido oposto do mesmo eixo contribui exclusivamente o Cr.

Para o eixo 2 (F2+) contribuem fortemente os elementos geralmente considerados móveis nos processos sedimentares, nomeadamente o K₂O, o Cs, o P₂O₅ e o Rb, que se encontram correlacionados entre si.

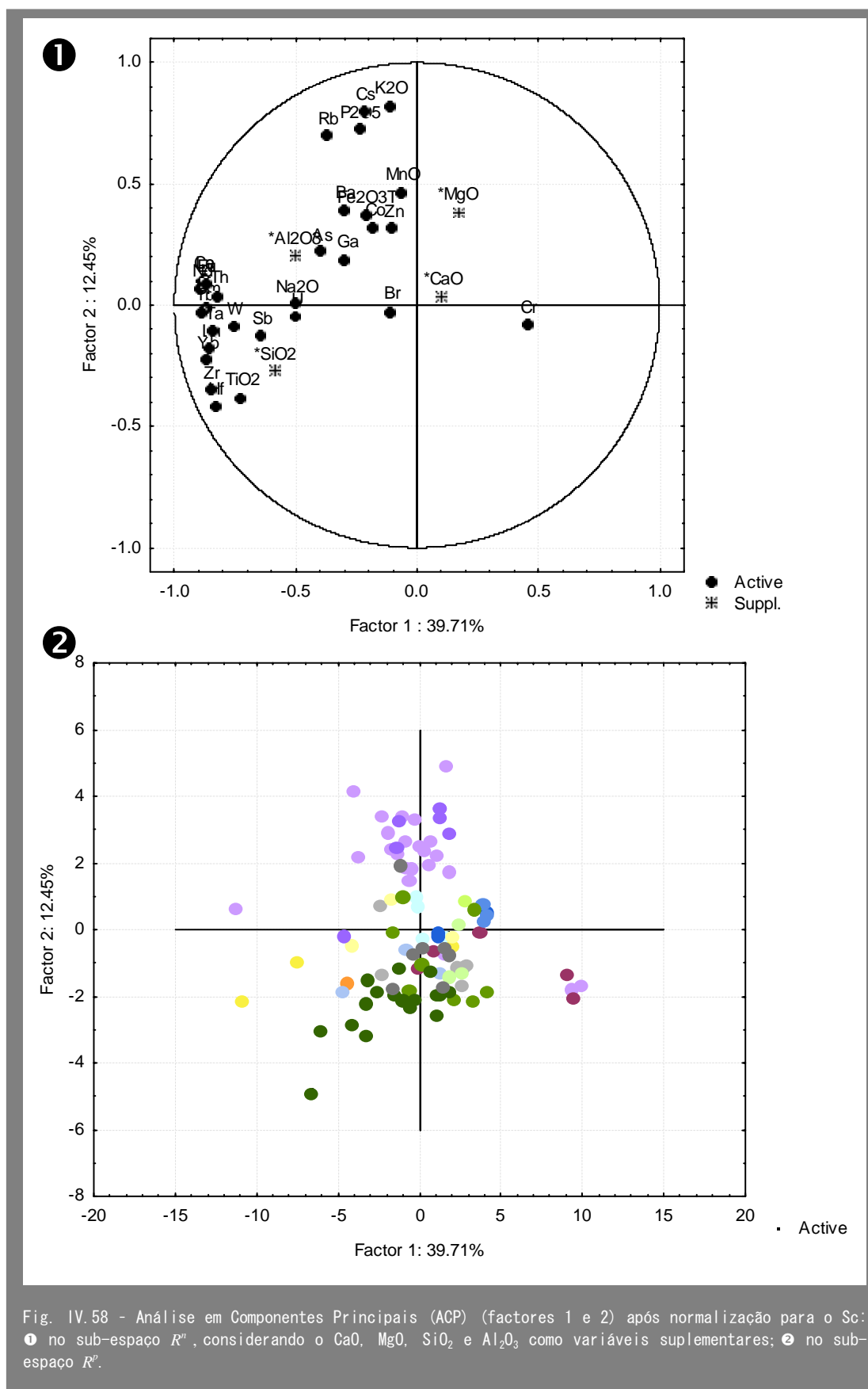
A maioria das amostras projecta-se sobre o eixo factorial 2, embora exista um grupo de 4 amostras das unidades de pelitos de Silves e do Complexo vulcano-sedimentar que se deslocam no sentido de um enriquecimento em Cr e que corresponde às que foram anteriormente referidas como as que têm origem numa área-fonte mais máfica. No sentido oposto ocorrem 3 amostras extremamente evoluídas, duas do Miocénico (VNC1 e Cba1) e uma do Triásico-Cretácico (Be1). Estas características já tinham sido evidenciadas quando da análise da Fig. IV.47.

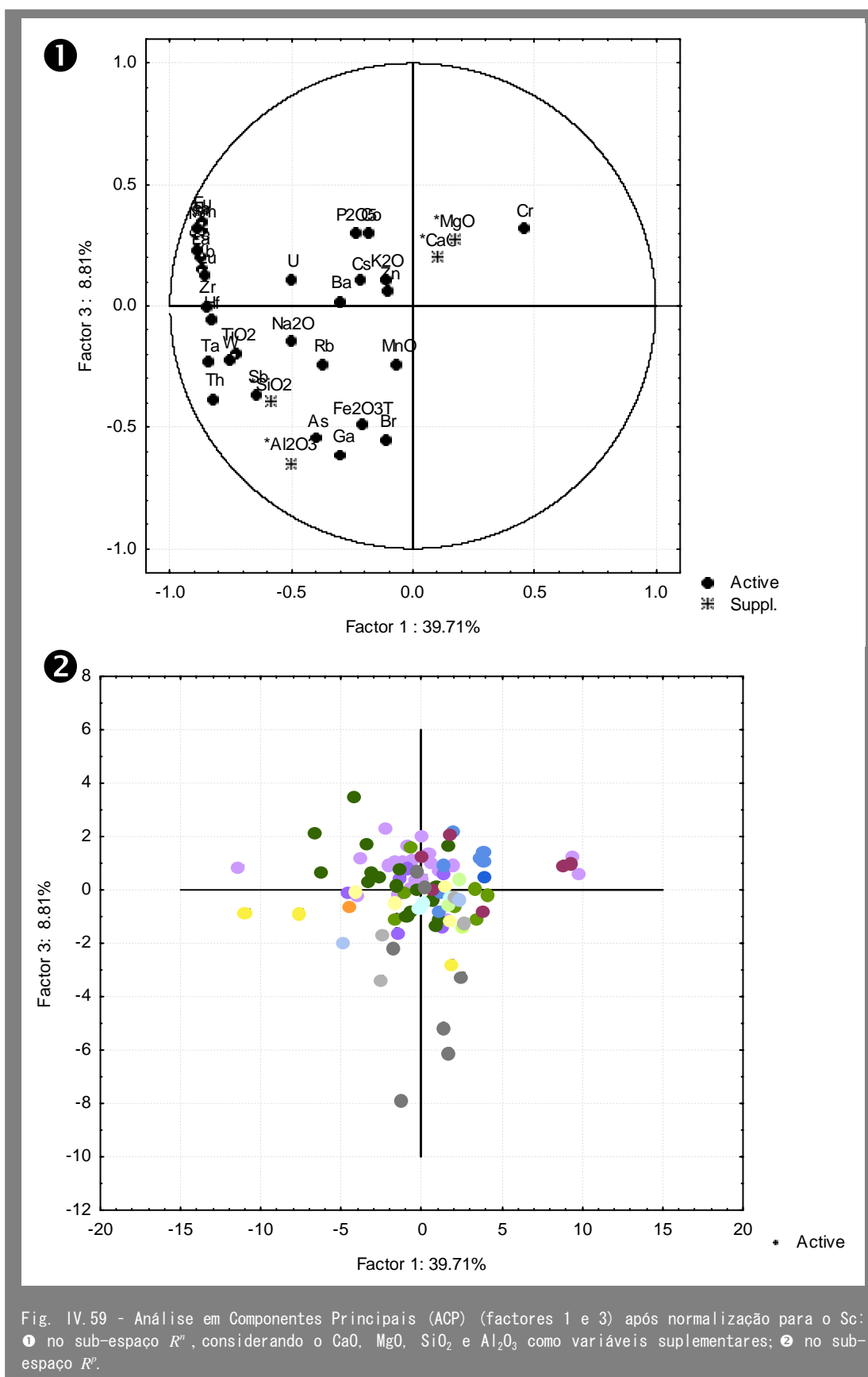
Quadro IV.11 - Características dos eixos factoriais retidos em ACP após normalização para o Sc e considerando algumas variáveis suplementares.

	Valor próprio	% Explicação	% Acumulada
Factor 1	11.9	39.7	39.7
Factor 2	3.74	12.5	52.2
Factor 3	2.64	8.81	60.1

Quadro IV.12 - Coordenadas das variáveis em ACP após normalização para o Sc.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Fe			0.49
Ti	0.73		
K		0.82	
P		0.72	
Na	0.50		
Cr			
Co			
Ga			0.61
As			0.54
Br			0.55
Rb		0.70	
Zr	0.85		
Sb	0.65		
Cs		0.80	
Ba			
La	0.88		
Ce	0.89		
Nd	0.89		
Sm	0.87		
Eu	0.87		
Tb	0.88		
Yb	0.87		
Lu	0.86		
Hf	0.83	-0.62	
Ta	0.84		
W	0.76		
Th	0.82		





Os eixos factoriais assim obtidos tornam-se muito importantes na distinção das unidades do Triásico (arenitos de Silves) e da passagem Triásico-Hetangiano (pelitos de Silves) das restantes unidades, uma vez que o primeiro grupo é fortemente enriquecido em elementos móveis, sendo projectado ao longo do eixo F2+. Sobretudo o Cs constitui um bom elemento discriminador do complexo Triásico, uma vez que a sua variabilidade nos vários grupos anteriormente estabelecidos para estudo químico é muito reduzida e a média das suas concentrações no complexo Triásico é bastante superior relativamente às outras unidades (veja-se Fig. IV.39).

Relativamente ao eixo factorial 3 (F3) as contribuições elementares são muito mais fracas, mas as maiores referem-se ao Ga, ao As, ao Br e ao Fe. Estes elementos originam acentuada variabilidade nas amostras intra-depósito referente à unidade de areias e cascalheiras de Faro-Quarteira (Plistocénico). Estão enriquecidas, sobretudo as amostras PF1, Pt1, Fa1 e Qa1. Este grupo já se destacava nos gráficos binários entre elementos traço (Fig. IV.47 e Fig. IV.49), tendo-se sugerido a provável presença de monazite devido ao forte enriquecimento em Th.

Para uma melhor observação dos grupos de amostras formados, utilizou-se a análise grupal hierárquica recorrendo ao método UPGMA e à distância euclidiana. No agrupamento de amostras obtido, após normalização para o Sc, verificou-se a existência de um conjunto de amostras que não apresentam qualquer relação com as restantes e que foram, por isso, consideradas como *outliers* (Fig. IV.60). Tais amostras correspondem às que têm uma origem mais máfica (Tor1, VIB1, VIB2 e SC2), às que são extremamente enriquecidas em elementos incompatíveis (Be1, Cba1 e VNC1, veja-se Fig. IV.58) e à amostra PF1, caracterizada por elevadas concentrações em certos elementos, principalmente As e Br (veja-se Fig. IV.59).

Após a exclusão dos *outliers* as relações entre as variáveis, quando o efeito diluidor / concentrador de certos elementos é diminuído pela normalização com o Sc, podem ser claramente observadas na análise grupal, considerando o coeficiente de correlação de Pearson (Fig. IV.61).

Apresenta-se, na Fig. IV.62, a classificação das amostras conseguida após a normalização para o Sc. Observa-se a constituição de dois grandes grupos que correspondem, como seria de esperar, às amostras carbonatadas e não carbonatadas. O primeiro divide-se em dois subgrupos: um correspondente essencialmente às unidades do Jurássico (argilas margosas e complexo vulcano-sedimentar) e o outro englobando o complexo de arenitos e pelitos de Silves de idade do Triásico ao Hetangiano. Como mostrou a ACP, esta distinção baseia-se sobretudo na grande riqueza do complexo triásico em elementos móveis, nomeadamente Cs, K₂O, P₂O₅ e Rb, como mostra a sua mineralogia muito enriquecida em ilite, não sendo de excluir que possam ter sofrido algum tipo de metassomatismo potássico pós-deposicional.

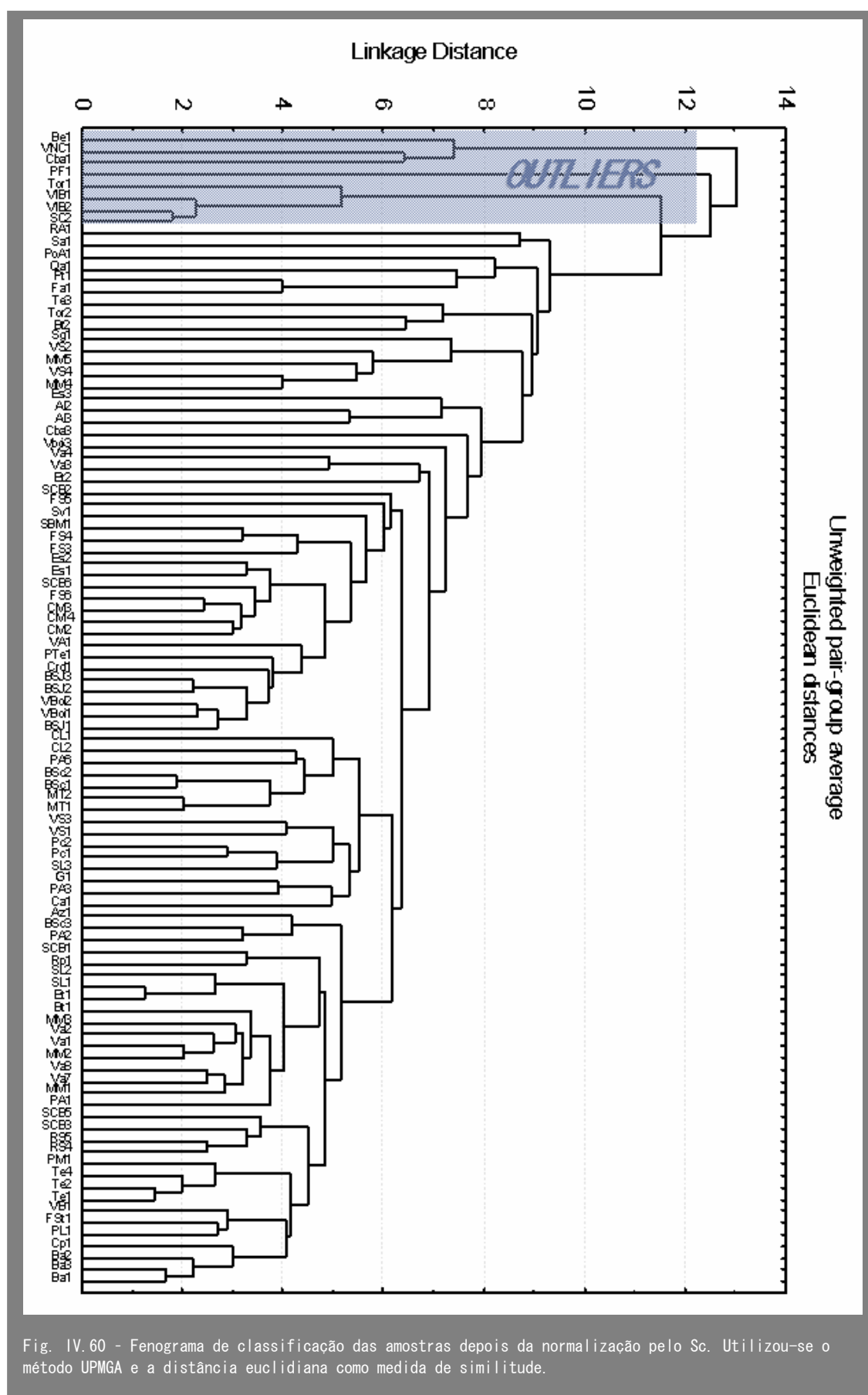
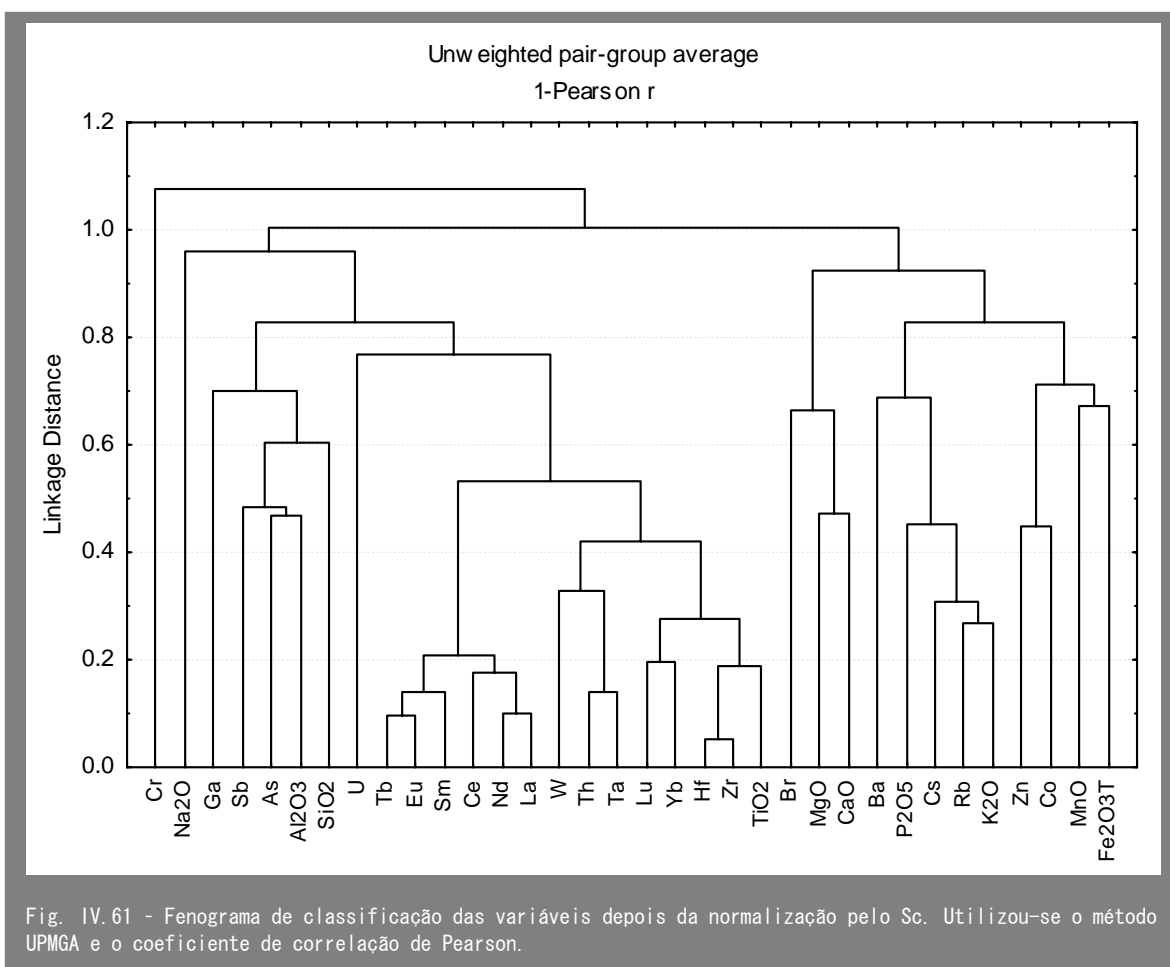
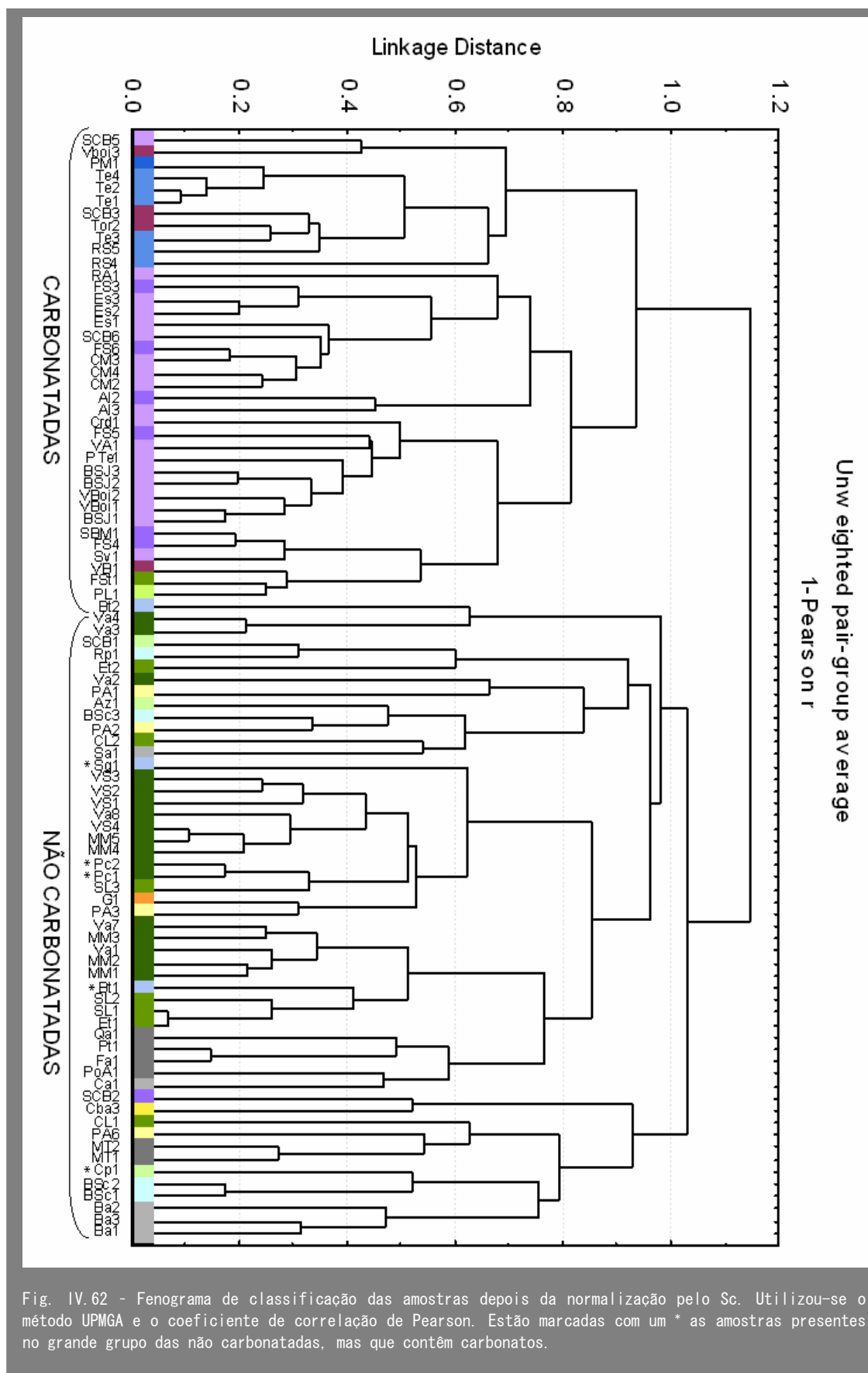


Fig. IV.60 - Fenograma de classificação das amostras depois da normalização pelo Sc. Utilizou-se o método UPMGA e a distância euclidiana como medida de similitude.



O segundo grupo é essencialmente formado por amostras não carbonatadas existindo, no entanto, algumas carbonatadas (assinaladas com asterisco), que são sobretudo argilas margosas do Oxfordiano, do Cretácico e do Carbonífero. Embora haja tendência para as amostras da Formação de Sobral (Cretácico) e das areias e cascalheiras de Faro-Quarteira (Plistocénico) evidenciarem certa uniformidade nas suas características, as outras unidades encontram-se mais dispersas e inseridas naquelas.

Para além destes grupos gerais foi possível efectuar algumas distinções que permitem definir subgrupos, nomeadamente aquele formado pelas argilas detríticas do Cretácico, sobretudo as da unidade do Sobral que apresentam tendencialmente maiores razões TiO_2/Al_2O_3 .



Em síntese, apontam-se agora algumas das principais características observadas que permitem distinguir os vários níveis argilosos do Algarve:

1. Relativamente aos elementos maiores, permitiram observar que ocorrem:
 - Materiais argilosos sem carbonatos — grupo formado maioritariamente pelas unidades do Carbonífero, do Cretácico e do Cenozóico.
 - Materiais argilosos que possuem carbonatos (calcite e/ou dolomite) — grupo formado pela generalidade das amostras do Triásico e do Jurássico, englobando ainda raras margas do Cretácico e uma amostra do Carbonífero com dolomite.
 - Observa-se uma tendência para os materiais argilosos do Cretácico serem mais ricos em TiO_2 , para a mesma gama de valores de Al_2O_3 , do que a generalidade das restantes amostras, sugerindo maior concentração desse elemento na área-fonte destes materiais.
 - Os parâmetros químicos observados explicam as observações mineralógicas efectuadas de que a mineralogia secundária (minerais argilosos) é essencialmente constituída por illite, sobretudo nas unidades Triásico-Jurássico e caulinite, sobretudo nas unidades cretácicas.
2. Relativamente aos elementos traço, permitiram observar que:
 - Os sedimentos argilosos do Algarve provêm da crosta continental superior, tendo resultado de intenso retrabalhamento, mistura e reciclagem da mesma.
 - As razões Zr/Sc e Th/Sc aumentam com o aumento da diferenciação magmática, verificando-se que a maior parte das amostras tem origem numa fonte félsica, e que a partir dessa fonte félsica, ocorreu intensa reciclagem sedimentar.
 - As amostras da unidade de pelitos de Silves apresentam a gama de variação mais ampla, desde uma composição máfica até bastante evoluída
 - No complexo vulcano-sedimentar apenas duas amostras evidenciam grande afinidade com o MORB, tendo as restantes características de crosta continental
 - Nas unidades do Jurássico, do Cretácico e do Cenozóico observa-se apenas a proveniência a partir da crosta continental granodiorítica, ou de fontes mais félsicas, graníticas, como indicam os elevados valores das razões Th/Sc e La/Sc , e como já havia sido sugerido a partir dos diagramas dos elementos maiores $(Al_2O_3 - (CaO + Na_2O) - K_2O)$.
3. As terras raras (TR) em particular permitiram observar que:
 - As unidades de argilas residuais resultantes da alteração de xistos e grauvaques do Carbonífero, a unidade de Arenitos de Silves, o Complexo vulcano-sedimentar, as argilas do Cretácico, as unidades miocénicas e pliocénicas apresentam um padrão (normalizado para os condritos) típico da crosta continental superior, embora se assista a diferentes graus de

fraccionação entre TRL e TRP e das anomalias de Eu e de Ce (fruto das variações granulométricas e da percentagem de carbonatos)

- Particularmente, um grupo de duas amostras da unidade de Arenitos, calcários e evaporitos de Silves, apresentam muito fraca fraccionação entre TRL e TRP, bem como ausência de anomalia de Eu (fonte mais máfica); também amostras do Jurássico médio e superior apresentam ligeira anomalia negativa de Ce, que é mais evidente nas amostras de maior proporção carbonato / argila, relacionado com a origem marinha destas unidades.

Após a normalização para o Sc observa-se forte correlação entre as TR e os elementos incompatíveis e imóveis, como os pares Zr-Hf e Ta-Th, destacando-se um grupo de amostras das unidades de pelitos de Silves e do Complexo vulcano-sedimentar que se encontram enriquecidas em Cr (origem numa área-fonte mais máfica).

Embora se separem dois grandes grupos geoquímicos segundo amostras carbonatadas e não carbonatadas, conseguem-se estabelecer diferenciações ao nível das unidades do Jurássico (argilas margosas e complexo vulcano-sedimentar) e o outro dos arenitos e pelitos de Silves do Triásico a Hetangiano, baseando-se esta distinção sobretudo na grande riqueza do complexo triásico em elementos móveis, nomeadamente Cs, K₂O, P₂O₅ e Rb, como mostra a sua mineralogia muito enriquecida em ilite. O Cs portanto, constitui um bom elemento discriminador do complexo Triásico, apresentando uma média das suas concentrações bastante superior relativamente às outras unidades.

Como se verifica, existem condições para, a partir da composição química de elementos maiores e particularmente traço, diferenciar inter e intra unidades dos materiais argilosos da Bacia Algarvia.

A definição de diferentes padrões de comportamento geoquímico para os materiais argilosos do Algarve, para além do seu interesse geológico tem também particular interesse no domínio da arqueometria de cerâmicas. Tal deve-se ao facto de ser, então, possível, geralmente através de processos estatísticos multivariados, comparar as assinaturas geoquímicas das cerâmicas com as dos grupos de referência de matérias primas de forma e se encontrar compatibilidades indicativas de proveniência.

CAPÍTULO V

ENSAIOS DE RECONSTITUIÇÃO CERÂMICA. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V. 1 MINERALOGIA

Nesta secção do capítulo serão estudadas as transformações mineralógicas sofridas pelas argilas quando sujeitas a diferentes temperaturas de aquecimento, num processo de simulação de produção cerâmica.

V. 1. 1 MINERAIS NEOFORMADOS POR ACÇÃO DA TEMPERATURA

Ao longo deste estudo surgiram vários minerais de alta temperatura que, por terem sido formados por acção rápida de calor intenso, são muitas vezes instáveis, pouco frequentes na natureza e, logo, potencialmente desconhecidos.

Para facilitar a leitura desta secção optou-se por fazer uma introdução de modo a dar a conhecer as características dos minerais neoformados neste estudo. Foram incluídas referências ao grupo a que pertencem, a sua estrutura e fórmula química, bem como o valor da reflexão principal (em Å) que permitiu a sua identificação nos difractogramas. Algumas dessas características podem ser consultadas no Quadro V.1.

Quadro V.1 - Lista dos minerais neoformados, abreviaturas usadas, suas fórmulas químicas e valores d(Å) da reflexão principal em DRX.

MINERAIS NEOFORMADOS	ABREVIATURA USADA	FÓRMULA QUÍMICA	REFLEXÃO D (Å)
Gelenite	Ge	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	2.85
Akermanite	Ak	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	2.87
Volastonite	Vo	CaSiO_3	2.98
Diópsido	Di	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	2.99
Enstatite	En	MgSiO_3	3.16
Forsterite	Fo	Mg_2SiO_4	2.46
Monticelite	Mo	CaMgSiO_4	2.66
Larnite	La	Ca_2SiO_4	2.75
Periclase	Pe	MgO	2.11
Espinela	Esp	MgAl_2O_4	2.42
γ -Alumina	$\gamma\text{-Al}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.98
Mulite	Mul	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	3.40
Cristobalite	Crist	SiO_2	4.05
Anortite	An	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	3.18
Sulfato Ca-K	Sulfato Ca-K	?	3.13
Hematite	Hem	Fe_2O_3	2.69
Calcite	Cal	CaCO_3	3.03

Gelenite e Akermanite

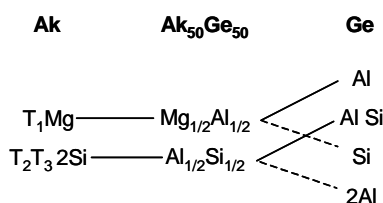
Os minerais gelenite e akermanite pertencem ao grupo da melilite, são sorossilicatos expressos pela fórmula geral $^{[8]}\text{X}_2^{[4]}\text{Y}^{[4]}\text{Z}_2\text{O}_7$ onde, X pode ser o Ca ou o Na, Y engloba o Al ou o Mg e Z pode conter o Si ou Si+Al. Os minerais mais importantes deste grupo são:

Gelenite	Akermanite	Melilite
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	$(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})[(\text{Al}, \text{Si})\text{SiO}_7]$
X - Ca	X - Ca	X - Ca, Na
Y - Al	Y - Mg	Y - Mg, Fe, Al
Z - Al, Si	Z - Si	Z - Al, Si

A estrutura das melilites tem como base uma rede tetragonal em que, no caso da akermanite, os átomos de Mg estão localizados nos vértices e nos centros das faces da malha fundamental e os átomos de Si nos centros dos tetraedros de $[\text{SiO}_4]$, que se juntam em pares para formar grupos de Si_2O_7 . Os tetraedros de $[\text{SiO}_4]$, de $[\text{AlO}_4]$ e de $[\text{MgO}_4]$

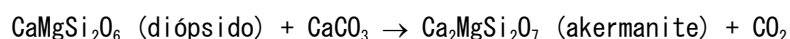
dispõem-se em forma de lâminas paralelas a (001) unidas entre si por ligações Ca-O; o poliedro de coordenação do cálcio está distorcido (Deer *et al.*, 1966).

As distâncias médias catião-oxigénio não são idênticas para todas as posições com coordenação tetraédrica, sendo T1 = 1.87 Å e T2 e T3 = 1.63 Å. Na akermanite os átomos de Mg ocupam, mais provavelmente, os tetraedros T1 mais largos, enquanto na gelenite, tanto os tetraedros T1 como os T2 e os T3 são ocupados por átomos de Al e Si. Os casos extremos de ordenação são um Al em T1, um Al e um Si em T2 e em T3, ou um Si em T1 e dois Al nos tetraedros T2 e T3. No entanto, podem ocorrer estádios intermédios de ordenação, situando-se os arranjos prováveis dos átomos na série da akermanite-gelenite entre os dois casos extremos de ordenação, representados abaixo (segundo Smith, 1953):



Quando se compara a fórmula da akermanite com a da gelenite observa-se que dentro do agrupamento [Si₂O₇]⁶⁻ um átomo de silício é substituído por um átomo de alumínio e que a electroneutralidade provém da substituição de um catião bivalente (Mg) por um catião trivalente (Al).

A presença de gelenite e akermanite tem vindo a ser associada a calcários e dolomitos siliciosos metamorfizados. Por exemplo, a akermanite pode formar-se segundo a reacção (Deer *et al.*, 1966):

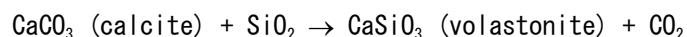


Volastonite

A Volastonite é um inossilicato pertencente ao grupo dos piroxenóides que contém uma estrutura em cadeia infinita com 3 tetraedros por malha unitária, consistindo esta unidade, que se repete, num par de tetraedros unidos pelos vértices, como no grupo [Si₂O₇], e que alternam com um tetraedro simples que tem uma aresta paralela à direcção da cadeia. A sua fórmula geral é XSiO₃ onde X pode incluir o Ca, o Na, o Mn, o Fe ou o Mg. Embora normalmente seja CaSiO₃ puro, a volastonite pode permitir que o Ca seja substituído por quantidades consideráveis de Fe e de Mn e, mais raramente, por Mg.

Segundo Deer *et al.* (1966) há 3 modificações estruturais do CaSiO₃, sendo que a forma típica de alta temperatura é a pseudovolastonite (β-CaSiO₃), que é triclínica (pseudo-ortorrômbica). As formas de baixa temperatura (α-CaSiO₃) são a paravolastonite e a volastonite. A pseudovolastonite é a forma mais comum e muitas vezes designada por volastonite-1T (com simetria triclínica) para a distinguir de outros polimorfos mais raros (como a paravolastonite ou volastonite-2M).

A formação de volastonite está associada a calcários ou a dolomitos impuros sujeitos a altas temperaturas e/ou pressões, por vezes na presença de fluidos ricos em sílica, tal como nas rochas metamórficas de contacto ou skarns, isto é, trata-se de um mineral geralmente resultante de metassomatismo. A volastonite forma-se, através da reacção, pela interacção dos calcários que contêm CaCO_3 com a SiO_2 , a elevadas temperaturas (Deer *et al.*, 1966; Klein & Hurlbut Jr, 1985):



A volastonite é geralmente um importante constituinte das cerâmicas refractárias.

Diópsido

O diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) é uma piroxena monoclinica (clinopiroxena) que forma uma solução sólida com a hedenbergite ($\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$) e com a augite $(\text{Ca, Na})(\text{Fe, Mg, Al})(\text{Al, Si})_2\text{O}_6$.

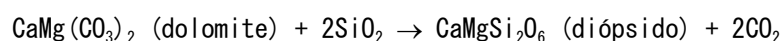
Em termos estruturais todas as piroxenas têm uma característica essencial que é a ligação dos tetraedros $[\text{SiO}_4]$, que compartilham dois dos quatro vértices de modo a formarem uma cadeia contínua com composição $(\text{SiO}_3)_n$. As cadeias são ligadas lateralmente pelos catiões (Ca, Mg, Fe, Na e Al) que podem ocupar dois sítios estruturais (*M1* e *M2*), e ter várias disposições. Esses diferentes arranjos que, *grosso modo*, conduzem à principal subdivisão destes minerais em clino- e ortopiroxenas que são, respectivamente, monoclinicas e ortorrômbicas (Deer *et al.*, 1966).

No diópsido, as cadeias de $(\text{SiO}_3)_n$ estão unidas lateralmente por iões Ca e Mg. Os Mg ocupam as posições *M1* e estão coordenados octaetricamente pelos oxigénios ligados a um só Si; os Ca ocupam as posições *M2* e estão rodeados por 8 oxigénios, dois dos quais são partilhados pelos tetraedros das cadeias vizinhas.

Na série diópsido-hedenbergite, o Mg e o Fe^{2+} podem substituir-se um pelo outro em todas as proporções. O alumínio está presente na maior parte das amostras de diópsido-hedenbergite, mas a troca de Si por Al não ultrapassa geralmente os 10%. Podem ainda conter outros elementos como o Cr, ou mais raramente o Ni e o Mn.

Nas rochas metamórficas, o diópsido geralmente ocorre nos skarns de metamorfismo de contacto desenvolvidos a partir de dolomitos ricos em sílica.

O diópsido é característico dos sedimentos ricos em Mg que sofreram metamorfismo térmico e ocorre frequentemente associado à forsterite e mais raramente à monticelite. A reacção mais provável para a formação de diópsido nessas condições é, de acordo com Klein & Hurlbut Jr (1985), a seguinte:



Enstatite

A enstatite é outro mineral do grupo das piroxenas pertencente ao subgrupo dos ortorrômbicos (ortopiroxenas) que consiste na série composicional MgSiO_3 – FeSiO_3 . A enstatite corresponde ao membro extremo de composição rica em Mg, enquanto no outro extremo, rica em Fe, se posiciona a ortoferrosilite (Klein & Hurlbut Jr, 1985).

No aspecto estrutural as cadeias de $[\text{SiO}_3]$ na enstatite estão unidas lateralmente por átomos de Mg ou de (Mg e Fe) que se encontram em posições comparáveis às do Mg e do Ca no diópsido, referidas anteriormente, mas como estes iões são mais pequenos do que o Ca, o empilhamento das cadeias é diferente do do diópsido. Na série da enstatite é comum, embora em percentagens reduzidas, a presença de outros iões para além do Mg e do Fe^{2+} , como o Ca, Mn, Ni, Fe^{3+} , Cr, Al e Ti.

O Fe^{2+} pode substituir o Mg em todas as proporções até cerca de 90 % de FeSiO_3 , mas raramente a razão Fe:Mg excede a proporção 1:1 nas ortopiroxenas mais comuns.

Segundo Deer *et al.* (1966) o MgSiO_3 ocorre essencialmente sob três formas polimórficas: a enstatite ortorrômbica, de mais baixa temperatura (frequente nas rochas), a protoenstatite de alta temperatura e a clinoenstatite. A enstatite pura torna-se instável acima de 985 °C e inverte para protoenstatite.

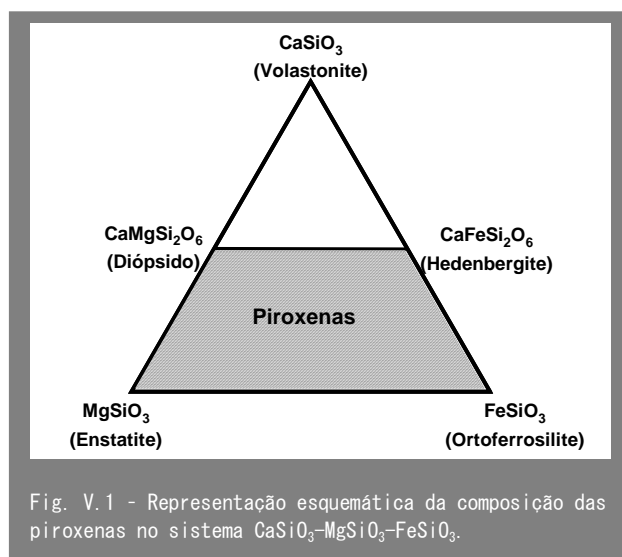
As soluções sólidas entre os membros enstatite e diópsido não são completas.

A composição das piroxenas representa os vértices de um trapézio estabelecido pelas percentagens moleculares de volastonite (piroxenóide), enstatite e ortoferrosilite que representam os vértices do triângulo, como mostra a Fig.V.1.

A enstatite é um mineral comum em rochas máficas mas também tem sido encontrada em rochas metamórficas de temperatura e pressão altas (Klein & Hurlbut Jr, 1985).

Forsterite e Monticelite

Os minerais do grupo da olivina possuem simetria ortorrômbica e uma estrutura que consiste em tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ ligados por átomos divalentes em coordenação octaédrica. Os oxigénios estão dispostos num arranjo aproximadamente hexagonal formando folhas paralelas ao plano (100). A posição dos tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ é tal que apontam alternadamente na direcção dos eixos xx e yy. Metade dos átomos de Mg e de Fe está



localizada nos centros de simetria e a outra metade sobre os planos de reflexão. A substituição dos iões Mg pelos iões Fe^{2+} é acompanhada por um aumento linear dos parâmetros da malha unitária, podendo as composições das olivinas ser prontamente determinadas a partir da difracção de raios X.

A composição da maioria das olivinas pode ser representada no sistema CaO-MgO-FeO-SiO_2 . A série mais comum é a que se desenvolve entre a forsterite e a faialite. Contudo, também ocorrem olivinas, embora raramente, entre a monticelite (CaMgSiO_4) e a kirschsteinite ($\text{CaFe}^{2+}\text{SiO}_4$) (Fig. V.2). Entre as duas séries existe muito pouca solução sólida.

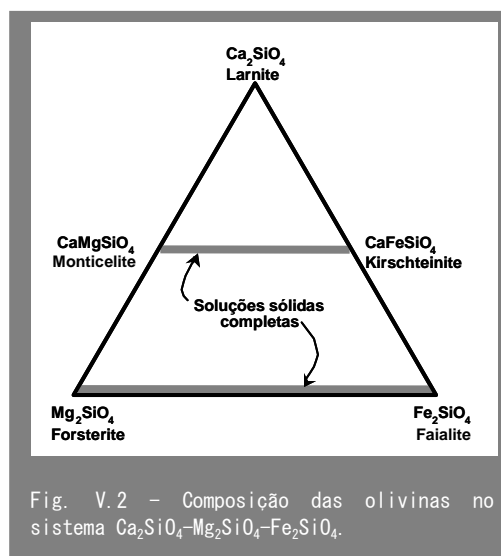
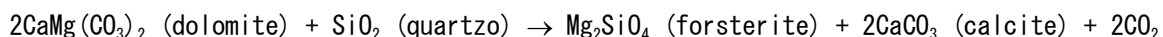


Fig. V.2 – Composição das olivinas no sistema $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$.

Os membros da série forsterite-faialite são comuns como produtos de cristalização primária em fundidos pobres em sílica e ricos em Fe e em Mg. A forsterite pode conter impurezas de Ca, Mn, Al, Fe, Ni e Cr e é geralmente encontrada em rochas ígneas máficas, sendo raramente uma forsterite pura, mas contendo certa percentagem de Fe. As olivinas mais ricas em Mg ocorrem em calcários impuros e em dolomitos que sofreram metamorfismo térmico através da reacção:



A monticelite é uma olivina relativamente rara na natureza. Tem uma estrutura onde os iões Ca ocupam posições octaédricas situadas nos planos de reflexão paralelos a (001) e onde iões de Mg ocupam as posições octaédricas localizadas nos centros de simetria. Há uma certa substituição de Ca e Mg por Fe^{2+} mas as monticelites, na sua maior parte, não se afastam significativamente, da composição ideal CaMgSiO_4 . No entanto, pode conter impurezas de Ti, Al, Fe, Mn e Zn.

A monticelite resulta maioritariamente do metamorfismo de contacto de calcários dolomíticos siliciosos (Klein & Hurlbut Jr, 1985; Deer *et al.*, 1966).

Larnite

A larnite (Ca_2SiO_4) forma um dos vértices do triângulo que permite a definição composicional do grupo das olivinas, como se mostra na Fig. V.2. No entanto, não é isostrutural com aquele grupo uma vez que apresenta uma simetria monoclinica.

A larnite é um composto raro e pouco conhecido, embora possa ser encontrada em diversos ambientes naturais quase sempre sob condições termodinâmicas (Veksler & Fedorchuk, 1998) de cerca de 0.2–1 Kbar e 1000–1100 °C (Martínez-Frías *et al.*, 2004),

condições encontradas em magmas kimberlíticos, em carbonatitos, em skarns e em depósitos minerais metálicos. Klein & Hurlbut Jr. (1985) e Deer *et al.* (1966) referem a presença de larnite em ambientes de metamorfismo de contacto de calcários, associada à volastonite e à gedenite, entre outros. Por exemplo, Martinez *et al.* (1994) referem a presença de larnite na cratera de impacto Haughton (Canadá), resultante das interações de alta temperatura ocorridas entre os silicatos e os carbonatos em fusão.

A larnite pode igualmente ser produzida artificialmente, em especial durante a síntese de materiais cerâmicos ou de materiais refractários par alta tecnologia e como um componente mineral de escórias industriais e de cimento Portland (Martínez-Frías *et al.*, 2004). A larnite é uma das formas polimórficas do silicato di-cálcio. Têm sido encontradas referências a este mineral em bibliografia sobre as características composicionais dos cimentos, uma vez que é um dos seus constituintes fundamentais e que se obtém artificialmente através da adição de calcário aos materiais argilosos, entre outros componentes, e que depois são aquecidos a elevadas temperaturas.

Periclase

A periclase é um óxido de magnésio (MgO) pertencente ao sistema cúbico, com uma estrutura idêntica à da halite (NaCl), mas em que os iões de Mg e de O ocupam respectivamente, os lugares do Na e do Cl. Outros minerais do grupo da periclase são os monóxidos lime (CaO), wustite (FeO), manganosite (MnO).

A periclase é um componente maior da maioria dos tijolos refractários. Forma-se a temperatura relativamente elevada, geralmente resultante do metamorfismo de contacto de dolomitos e calcários magnesianos (Deer *et al.*, 1966), de acordo com a reacção:



Espinela

O grupo das espinelas engloba uma série de minerais do sistema cúbico, mas a espinela *sensu stricto* é um óxido de alumínio e magnésio (MgAl_2O_4) que pode sofrer várias substituições elementares e dar origem a uma série de minerais com nomes particulares. Por outro lado, o grupo das espinelas evidencia extensa solução sólida entre os vários membros composicionais extremos. A espinela magnesiana é a mais frequente e pode sofrer substituição deste elemento, em várias proporções, pelo Fe^{2+} , pelo Zn e, mais raramente, pelo Mn^{2+} . O Fe^{3+} e o Cr podem substituir, em parte, o Al.

Na espinela, enquanto os grupos MgO possuem um arranjo cúbico, os grupos Al_2O_3 têm um arranjo hexagonal. Por outro lado, enquanto os iões Al^{3+} ocupam sítios octaédricos tanto na alumina como na espinela, os iões Mg^{2+} ocupam lugares octaédricos no MgO (periclase) e tetraédricos no MgAl_2O_4 (espinela).

A distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos pode variar entre dois extremos, que dão origem a uma espinela inversa ou a uma normal. Tais distribuições são descritas mediante a expressão $A_{\delta}^{2+}B_{1-\delta}^{3+}[A_{1-\delta}^{2+}B_{1+\delta}^{3+}]O_4$, em que os íons tetraédricos estão fora de parêntesis e os octaédricos estão dentro. O parâmetro δ define o grau de desordem. A desordem completa é dada por $\delta=1/3$; na espinela normal $\delta = 1$ e na espinela inversa $\delta = 0$. Os sítios tetraédricos têm malha cúbica centrada nas cargas dos íons de oxigénio, tendo menor volume do que nos sítios octaédricos. A estrutura distorce-se pelo movimento dos íons de oxigénio que incrementam o volume dos sítios tetraédricos, diminuindo o dos octaédricos (Navarro, 2006).

A espinela pode ser facilmente sintetizada por via artificial através da fusão de MgO e de Al_2O_3 , sugerindo que na cozedura de argilas dolomíticas é provável a sua formação através do Al_2O_3 proveniente da decomposição dos minerais argilosos e do MgO, resultante da decomposição da dolomite. A espinela é um mineral de alta temperatura comum em calcários metamorfizados por contacto e em rochas metamórficas argilosas pobres em sílica, estando frequentemente associada à forsterite e ao diópsido.

γ -Alumina

Por vezes foi possível observar uma fase aluminosa de transição que corresponde provavelmente a $\gamma-Al_2O_3$, como sugere o pico difractométrico encontrado a 1.98 Å e como tem vindo a ser apontado em bibliografia que refere procedimentos experimentais de cozedura de material argiloso (Brindley & Brown, 1980; Murad & Wagner, 1998).

A decomposição dos minerais argilosos e a sua transformação por aumento da temperatura levam à formação da alumina livre. Apesar da aparente simplicidade da fórmula Al_2O_3 a natureza da alumina depende da forma cristalina, das impurezas na estrutura e da microestrutura, revelando os estudos que existem pelo menos 7 fases cristalográficas para a alumina calcinada livre de água. Destas fases, a mais comum e termodinamicamente mais estável é a $\alpha-Al_2O_3$ (corindo), podendo igualmente ocorrer outras fases metaestáveis (aluminas de transição), das quais a mais referida é a $\gamma-Al_2O_3$. Castro (2005) estuda precisamente a transformação da fase gama para a fase alfa da alumina. Embora a estrutura da fase $\gamma-Al_2O_3$ ainda seja mal conhecida, em geral é tida como um tipo de espinela com defeito, próxima da estrutura da espinela $MgAl_2O_4$ (Ansell *et al.*, 1997; Blonski & Garofalini, 1993; Brindley & Nakahira, 1959).

Mulite

A mulite é um composto não estequiométrico de composição aproximada $Al_6Si_2O_{13}$, rara como mineral mas comum em sistemas $Al_2O_3-SiO_2$ artificiais de alta temperatura (Klein & Hurlbut Jr, 1985).

A mulite tem uma estrutura formada por cadeias de octaedros de Al, paralelos ao eixo Z, unidos por tetraedros que contêm Si e Al. A estrutura é semelhante à da silimanite, mas desordenada.

Tanto as mulites naturais como as sintéticas apresentam alguns desvios da composição química podendo ser mais ou menos enriquecidas em Al_2O_3 , bem como também pode ocorrer alguma substituição do Al por Fe^{2+} e por Ti (Deer *et al.*, 1966).

Em ambientes naturais a mulite pode ser encontrada principalmente em xenólitos pelíticos e em rochas eruptivas básicas. É um produto refractário relativamente frequente.

Cristobalite

A cristobalite é um polimorfo do quartzo de alta temperatura. Como as inversões entre os vários polimorfos são lentas, podem existir como fases metaestáveis abaixo das suas temperaturas de inversão. Além disso, a cristobalite contém um polimorfo de baixa temperatura (cristobalite- α) e outro de alta (cristobalite- β). A primeira pode existir à temperatura atmosférica e até 200–275 °C, mas não é a forma estável nesse intervalo. A segunda pode existir acima de 200–275 °C e é estável desde 1470 °C até ao ponto de fusão a 1713 °C (Deer *et al.*, 1966).

A estrutura é formada por tetraedros de SiO_2 que estão unidos compartilhando um dos seus vértices com outro tetraedro. A cristobalite tem uma estrutura mais aberta do que a do quartzo permitindo a troca de Si^{4+} por Al^{3+} e a introdução de iões alcalinos e alcalino-terrosos para compensar a deficiência de carga.

A inversão do quartzo β para cristobalite β dá-se a 1027 °C numa reacção metaestável a baixa pressão.

Outros minerais que podem ser constituintes originais das argilas, como a calcite, hematite ou plagioclase (anortite) podem igualmente ser neoformados por acção do calor, mas as suas características não serão aqui referidas por serem do conhecimento geral.

V. 1. 2 TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS

Em relação à mineralogia serão apresentadas as transformações mineralógicas verificados nos difractogramas e nas análises térmicas para 13 amostras de argila e material argiloso, seleccionadas de acordo com os critérios estabelecidos na secção III.2.2.1. Os resultados serão apresentados consoante a idade, as unidades e o ambiente de formação, como se tem vindo a fazer ao longo deste trabalho.

Para cada amostra serão apresentados os gráficos e figuras seguintes:

1. Um gráfico de comparação entre todos os DRX efectuados a diferentes temperaturas para fácil visualização dos desaparecimentos e aparecimentos de fases minerais, através da comparação dos seus picos principais identificados. As temperaturas a que todas as amostras foram aquecidas variam de 300 °C a 1100 °C, com intervalos de 100 °C. Nas amostras sem presença de carbonatos, o aparecimento de novos minerais ocorre mais tardiamente pelo que houve a necessidade de processar mais uma temperatura de aquecimento, a 1200 °C.

2. Um quadro de barras que pretende não só mostrar a presença ou ausência de determinado mineral a certa temperatura, mas também dar a ideia da sua abundância relativa a essa mesma temperatura. Para tal utiliza-se uma escala com 6 níveis (0 %, de 0-20 %, de 20-40 %, de 40-60 %, de 60-80 % e acima de 80 %) e igual ao número de tons de azul em que o mais claro, 0 %, significa total ausência, e o mais escuro, a máxima presença do mineral. Desta forma, é possível verificar se o aparecimento ou desaparecimento de determinado mineral ocorre de forma lenta ou brusca.

Para a construção das barras foi registado, para cada temperatura, o número de contagens (representando a altura dos picos) correspondentes à reflexão principal de determinado mineral nos difractogramas. O número de contagens depende, por exemplo, da proporção da fase vítrea ou da quantidade de material inicialmente usado e, embora, se tenha utilizado os mesmos porta-amostras, o material pode ter ficado diferentemente compactado, conduzindo a uma soma das contagens dos minerais que é variável entre as diversas amostras aquecidas. Deste modo, para tornar possível a comparação da abundância de cada mineral nos vários DRX, os valores da contagem total em cada um foram convertidos para 100 %.

Em seguida, uma vez que o objectivo é mostrar como se desenvolve o desaparecimento ou a neoformação de fases minerais, os valores para cada mineral foram convertidos para 100 % considerando, nos originais, que o valor de 100 se encontra no DRX dos não aquecidos e, no caso dos minerais neoformados, o mesmo valor se encontra a altas temperaturas.

As barras correspondentes aos minerais originais estão dispostas, da esquerda para a direita, de modo decrescente da abundância dos minerais na amostra, após semiquantificação, podendo aquela ser consultada no anexo A-II. A coluna dos filossilicatos representa todos os minerais argilosos que, por sua vez, quando possível, estão também representados de forma individual na posição correspondente à sua abundância relativa depois de esta ter sido aferida para o total de filossilicatos.

Os minerais existentes em percentagens muito baixas, que tornam difícil a observação das transformações mineralógicas, não foram considerados.

Esta representação não permite a comparação entre a proporção dos diferentes minerais, pois que a escala de cores é estabelecida individualmente para cada um.

3. As curvas termogravimétrica e termodiferencial e a respectiva descrição do comportamento durante a cozedura observado nos termogramas.
4. Para um número reduzido de amostras tido por conveniente, apresenta-se ainda imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) com as correspondentes microanálises químicas, bem como outros DRX mais detalhados.

V. 1. 2. 1 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Em seguida serão apresentados os resultados das transformações mineralógicas das argilas de acordo com a idade. A mineralogia dos materiais argilosos originais está descrita no capítulo anterior (secção IV.2).

V. 1. 2. 1. 1 CARBONÍFERO

De idade carbonífera foram estudadas as transformações mineralógicas ocorridas na amostra BSJc1 proveniente de um antigo barreiro a Norte de Barão de São João, perto de Lagos. Trata-se de uma argila residual proveniente da alteração dos xistos, essencialmente constituída por filossilicatos (ilite e, em menor proporção, por caulinite e clorite) seguida de quartzo e contendo, como minerais acessórios, feldspatos, óxidos de Ti e goetite. Como pode ser observado no quadro-síntese da mineralogia das argilas (Fig. IV.31), a composição mineralógica da amostra BSJc1 representa bem a média composicional das argilas de idade carbonífera.

A observação da Fig. V.3 e Fig. V.4 mostra que a primeira modificação ocorre com o aquecimento a 300 °C e corresponde ao desaparecimento da goetite. Segue-se a caulinite que diminui drasticamente de abundância a 500 °C, já não se observando a sua presença a 600 °C. Em relação aos outros minerais argilosos, a clorite desaparece abruptamente a 900 °C e a ilite começa a diminuir a 600 °C, mas só desaparece por completo entre 1000 °C e 1100 °C. O pico correspondente aos filossilicatos, em geral só diminui para cerca de metade do seu valor original a 1000 °C, desaparecendo a 1100 °C.

A anatase e os feldspatos são minerais que existem em pouca quantidade o que torna a sua medida difícil. No entanto, parecem persistir até 1000 °C, ou até mesmo a 1100 °C, no caso do feldspato potássico.

O quartzo começa a diminuir a sua abundância a 1100 °C para cerca de metade, mas ainda permanece a 1200 °C, sendo o único mineral original a esta temperatura.

Em relação aos minerais neoformados por acção da temperatura, o primeiro a surgir é a hematite cuja presença é possível identificar a 500 °C, embora se mantenha em proporções relativamente baixas até 800 °C. A 1000 °C e a 1100°C adquire abundância

máxima. Aos 1100 °C verifica-se o aparecimento de mulite, sendo a sua concentração máxima a 1200 °C.

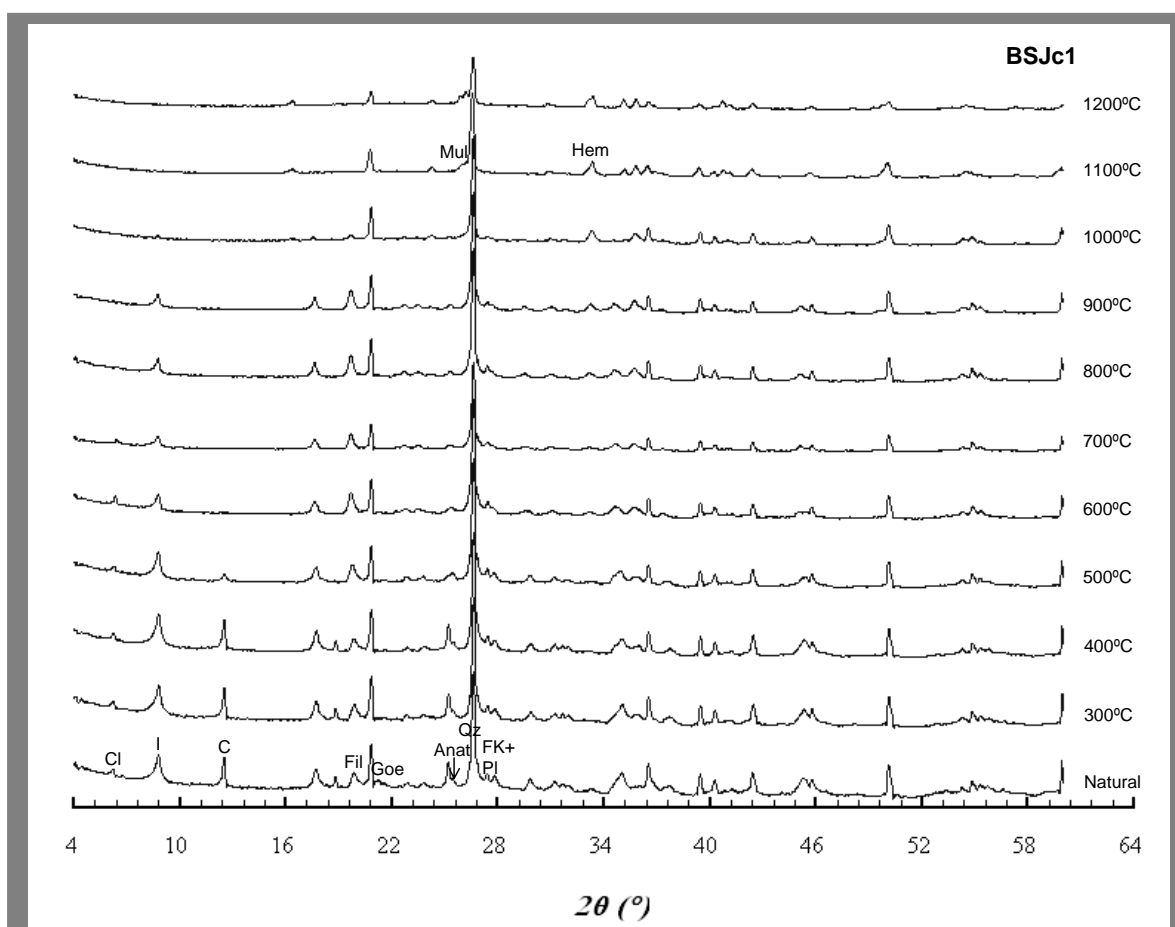


Fig. V.3 - DRX não orientado da amostra BSJc1 não aquecida e cozida a temperaturas entre 300 a 1200 °C. Estão indicados os picos principais dos minerais originais e dos neoformados. Anat - anatase; C - Caulinite; Cl - clorite; Fil - filossilicatos; FK - feldspato K; Goe - goetite; Hem - hematite; I - illite; Mul - mulite; PI - plagioclase; Qz - quartzo.

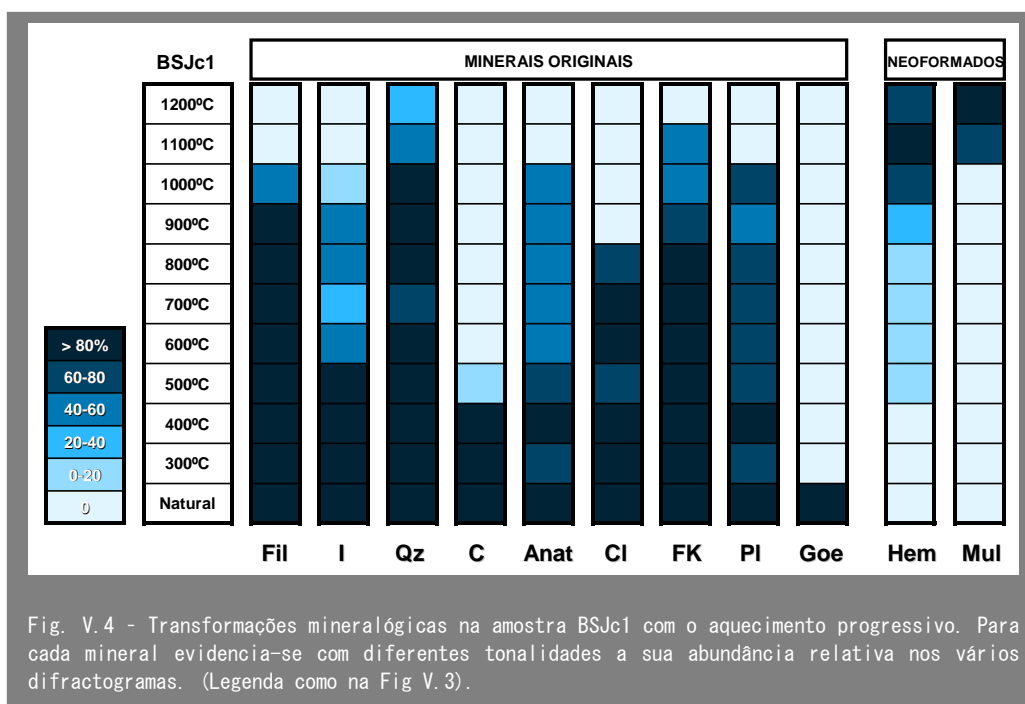
As transformações térmicas mais importantes ocorridas durante o aquecimento da amostra BSJc1 podem ser observadas na Fig. V.5.

A primeira variação de peso (1.6 %) corresponde à perda de água líquida que preenche capilares na argila ou à água adsorvida, ocorrendo até uma temperatura de 120 °C com produção de um pico endotérmico a cerca de 50 °C.

Em seguida verifica-se uma pequena perda de massa (0.9 %) atribuída à desidroxilação dos hidróxidos de ferro (goetite), que se processa entre as temperaturas extrapoladas de cerca de 220 °C e 300 °C, evidenciando-se um pico endotérmico a 270 °C.

O início da desidroxilação dos minerais argilosos ocorre a cerca de 440 °C e prolonga-se até cerca de 700 °C, observando-se dois picos endotérmicos aproximadamente a 480 °C e a 680 °C, provavelmente correspondentes à desidroxilação de dois minerais

argilosos distintos. Este fenómeno corresponde a uma perda de massa de 4.1 %. No total, observa-se uma perda de massa de 6.6 % na amostra BSJc1.



V. 1. 2. 1. 2 TRIÁSICO

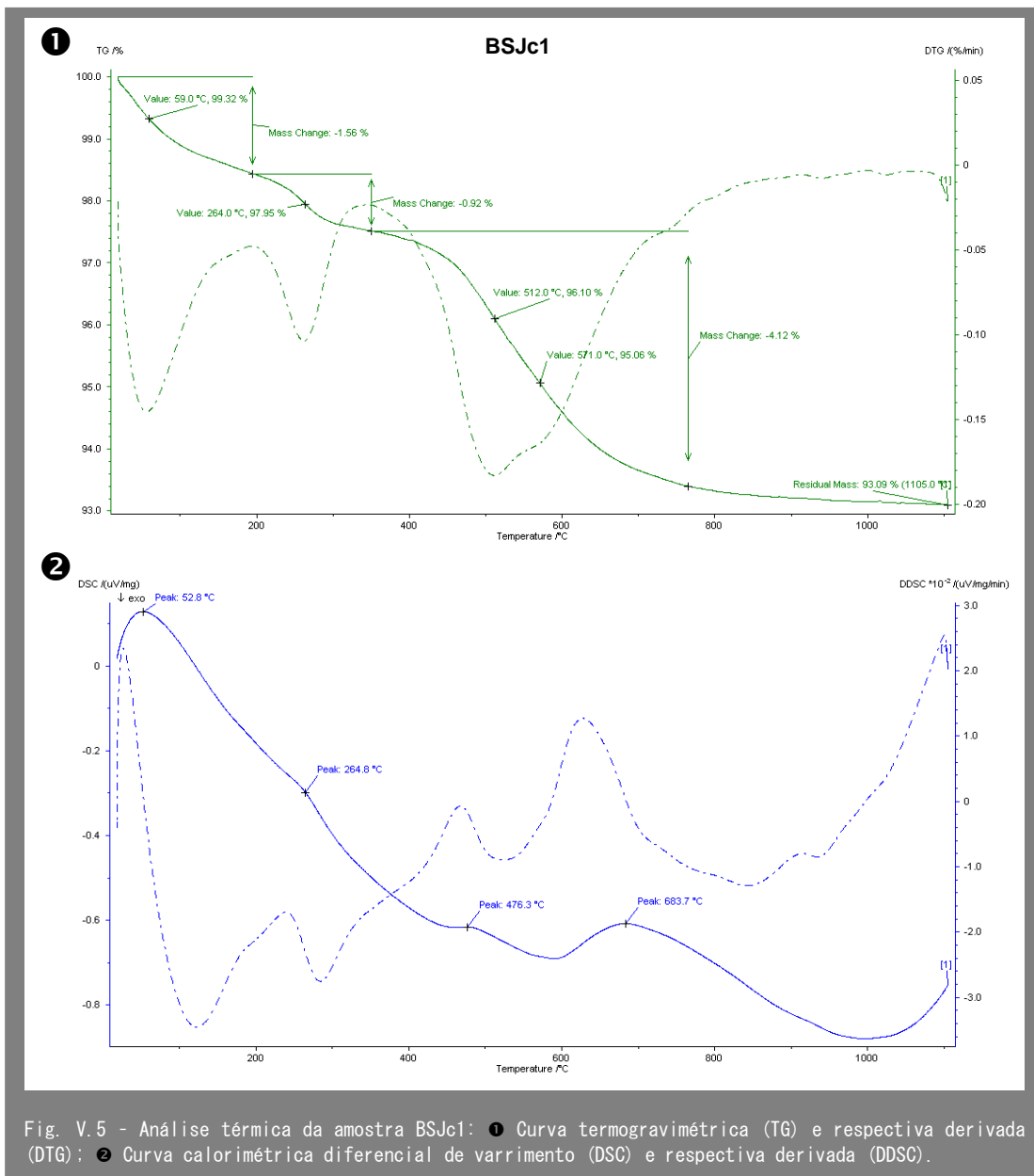
As amostras do Triásico, da unidade de Arenitos de Silves, são bastante diferentes entre si, variando desde níveis argilosos até conglomeráticos com matriz argilosa, passando por bancadas espessas de siltitos pouco argilosos. Para representar de certa forma essa variabilidade foram seleccionadas 3 amostras para o estudo das transformações térmicas.

A amostra Al2 corresponde a um nível mais grosseiro com matriz argilosa, pelo que constitui uma oportunidade para estudar o efeito que a presença de grandes quantidades de quartzo têm na neoformação de minerais. Para além do quartzo e dos filossilicatos, contém ainda abundante calcite e, como acessórios, os feldspatos, a hematite e a anidrite.

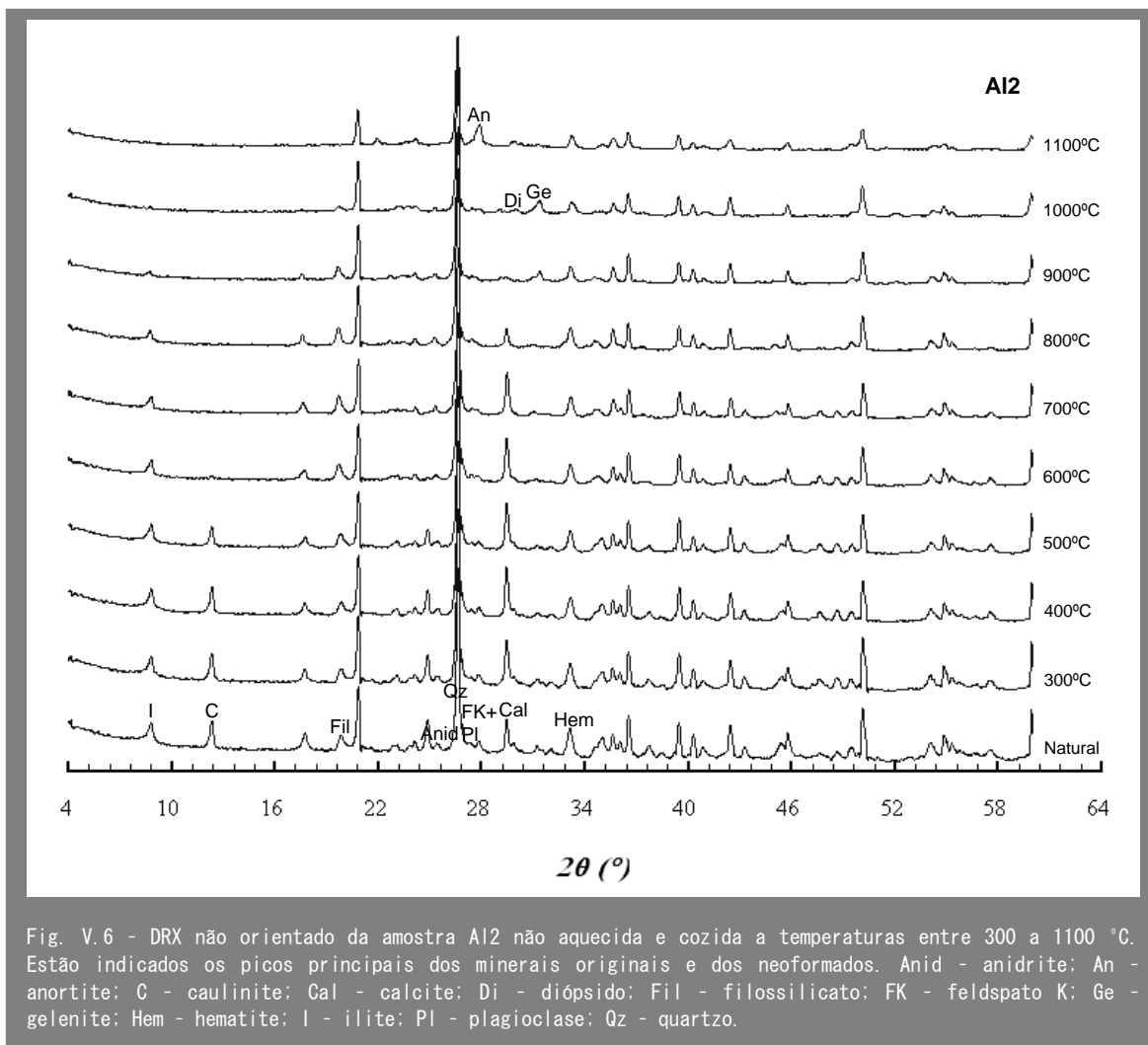
A amostra FS6 representa a composição média dos níveis argilosos do Triásico, caracterizada pela predominância de filossilicatos seguidos de quartzo e de dolomite. Contém ainda calcite e outros acessórios como feldspato potássico, hematite e anatase. A amostra FS5 é quase exclusivamente constituída por filossilicatos e por dolomite, tendo como acessórios quartzo, anatase e rara hematite.

Os carbonatos são os principais responsáveis pela neoformação de numerosos minerais e mais frequentemente é a calcite que está presente, existindo variados

trabalhos sobre as transformações térmicas ocorridas neste último caso. No entanto, o mesmo não se verifica em relação à dolomite, pelo que esta amostra constitui uma óptima oportunidade para estudar o efeito exclusivo da dolomite na produção de novos minerais.



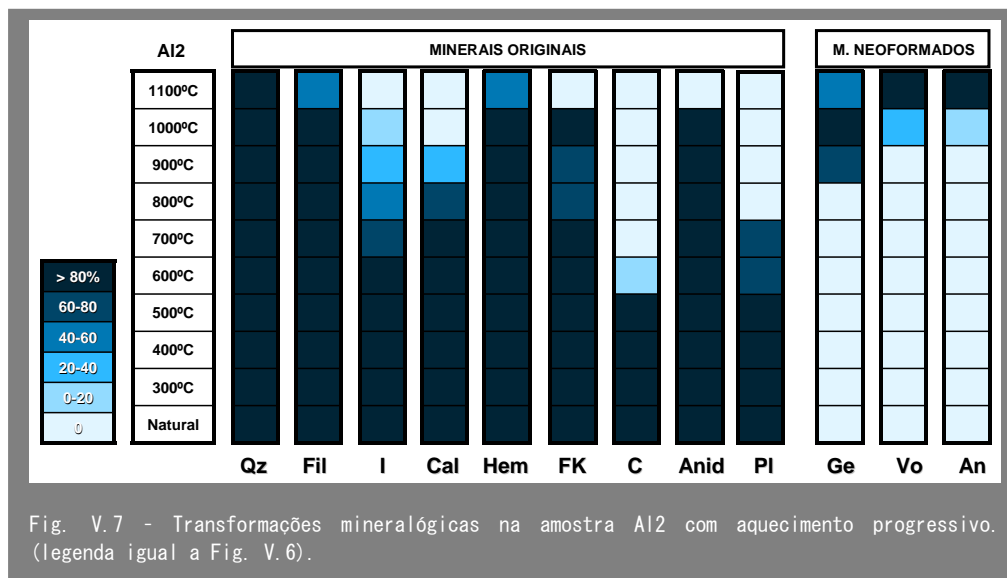
Relativamente à amostra Al2, as transformações minerais estão representadas na Fig. V.6 e na Fig. V.7.



A primeira transformação refere-se à caulinite que começa a diminuir a 500 °C, ocorre de forma muito reduzida a 600 °C e deixa de ser observada a 700 °C. Por sua vez a ilite diminui progressivamente a partir dos 800 °C, mas só desaparece aos 1100 °C. Como a ilite vai sofrendo transformações com a temperatura e, nomeadamente, o seu tamanho vai aumentando, já não pode ser considerada ilite. Assim, embora se refira o termo ilite nos gráficos, porque como tal foi identificada nas matérias primas, passará a ser referida pelo termo geral de mica nos DRX após aquecimento.

O pico correspondente ao total de filossilicatos é observado em toda a gama de temperaturas, embora apresente um decréscimo a 1100 °C. Isto significa que a presença de mica ainda ocorre a 1100 °C, mas como o pico em que é medida é a 10 Å que corresponde a uma reflexão basal, em quantidades muito pequenas já não é observada nos DRX de agregados não orientados. Há que ter, por isso, algum cuidado na análise das transformações dos minerais argilosos individuais.

A calcite é um mineral que apresenta um decréscimo a partir dos 700 °C, deixando de ser observada a 1000 °C.



Dos feldspatos, a plagioclase desaparece primeiro, embora seja difícil estabelecer a que temperatura devido à reduzida percentagem em que se apresenta, mas, se ainda persistir a 800 °C, será em concentrações meramente vestigiais. O feldspato potássico por sua vez persiste até 1000 °C nesta amostra. O mesmo acontece com a anidrite que desaparece abruptamente a 1100 °C.

O quartzo e a hematite permanecem até à última temperatura analisada, em proporção mais ou menos inalterada no quartzo e com um ligeiro decréscimo a 1100 °C na hematite.

Os minerais neoformados são principalmente a anortite, seguida da gedenite e mais acessoriamente a da volastonite. A gedenite forma-se a partir dos 900 °C e tende a diminuir após os 1000 °C. A anortite e a volastonite (vestigial) apenas surgem a 1000 °C, adquirindo a máxima abundância a 1100 °C.

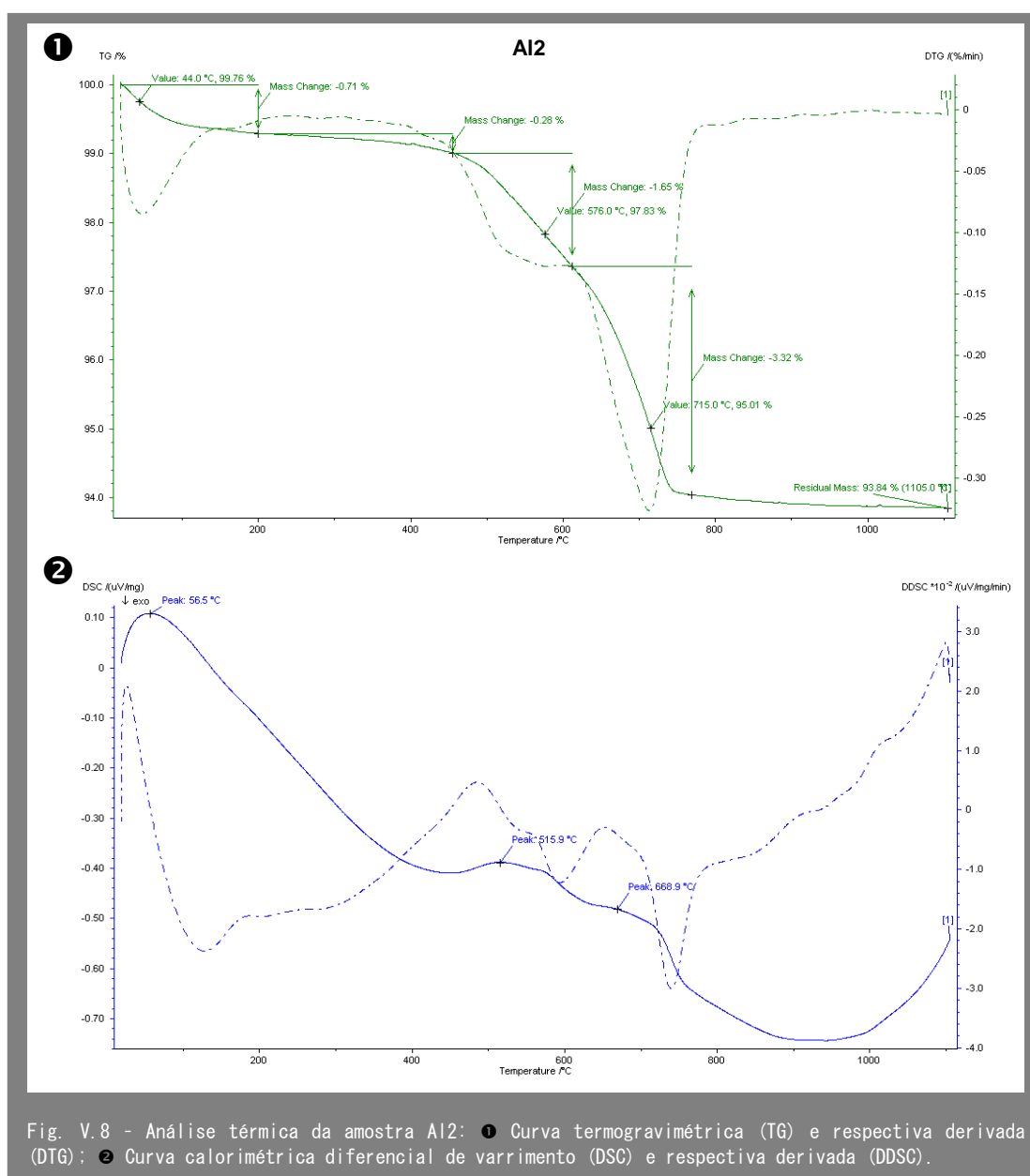
As características mineralógicas anteriormente observadas são corroboradas pelas curvas térmicas apresentadas na Fig. V.8.

Observa-se uma perda inicial de massa de 0.7 % a temperaturas inferiores a 100 °C a que corresponde um pico endotérmico obtido a 60 °C. Esta perda de massa inicial corresponde à remoção da água adsorvida ou higroscópica.

A temperaturas difíceis de determinar, mas algures entre 200 °C e 400 °C, verifica-se uma perda vestigial de massa (0.3 %), provavelmente resultante da perda de água zeolítica. Entre cerca de 490 °C e 610 °C ocorre uma perda de água estrutural dos minerais argilosos, originando um máximo de entalpia a 520 °C com uma perda de massa de 1.7 %.

A última e maior redução de massa, de 3.3 %, refere-se à decomposição dos carbonatos (calcite), correspondendo a um pico endotérmico a cerca de 730 °C.

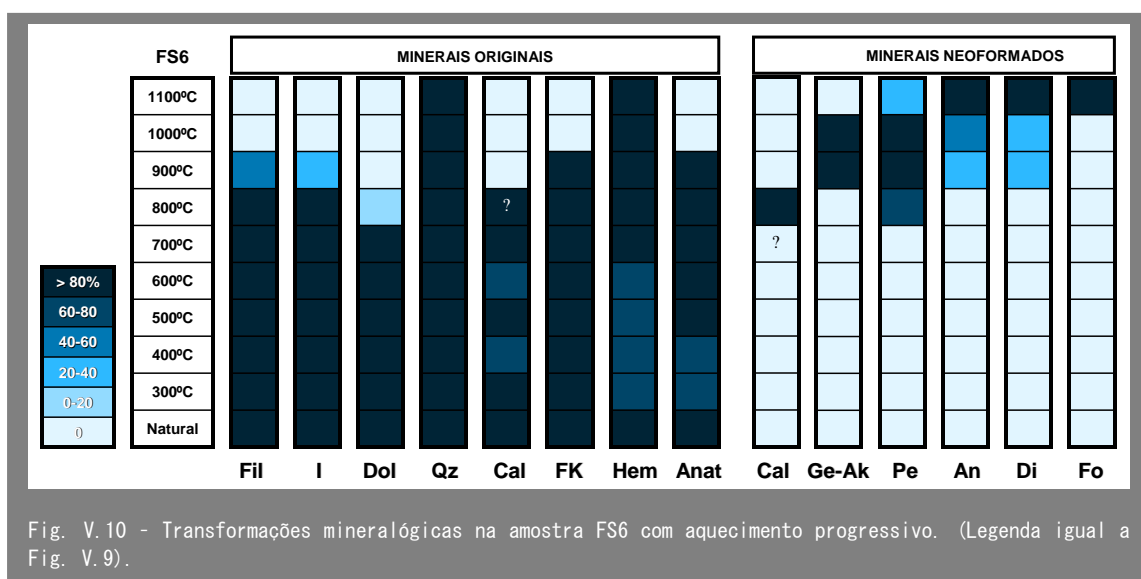
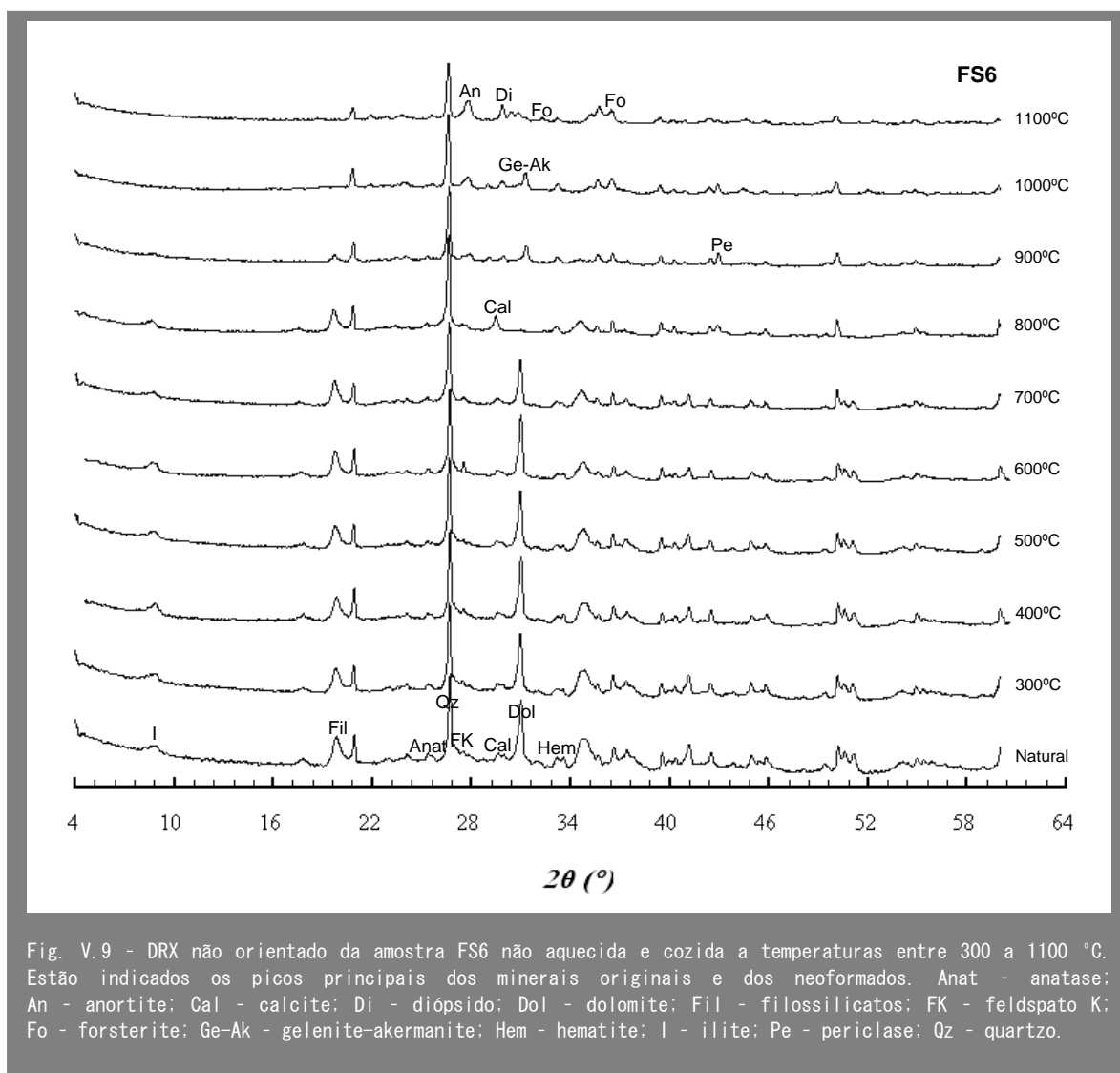
A amostra Al2 evidencia uma perda total de massa de 6.0 %.



Na amostra FS6 a primeira modificação que ocorre é a diminuição da percentagem de dolomite a 700 °C, sendo apenas de 0–20 % a 800 °C e estando ausente a partir dos 900 °C. A outra fase carbonatada presente, a calcite, é relativamente pouco abundante e desaparece entre 800 °C e 900 °C.

Os filossilicatos (exclusivamente ilite/mica) diminuem de abundância a 900 °C e estão ausentes a 1000 °C. O feldspato K e a anatase desaparecem repentinamente entre 900 °C e 1000 °C.

Até à máxima temperatura de aquecimento o quartzo e a hematite mantêm-se. Este último mineral, além de fazer parte da mineralogia inicial, é provável que também seja um produto de neoformação, uma vez que parece ser mais abundante a temperaturas elevadas do que a intermédias, como se mostra na Fig. V.10.



Relativamente às novas fases minerais, observou-se a formação de calcite secundária a 800 °C, como indica o aumento do seu pico principal no DRX a 800 °C na Fig. V.9, traduzido pelo aumento do número de contagens de cerca de 90 nos DRX aquecidos até 700 °C, para 230 no DRX a 800 °C. Este aparecimento da calcite coincide com o desaparecimento de dolomite, como poderá em seguida ser visto na amostra FS5 em que não existe calcite na composição inicial.

Embora a presença da calcite primária esteja patente na Fig. V.10 até 800 °C, a presença de calcite secundária a essa temperatura não permite confirmar a de calcite primária.

A gellenite é aqui designada por gellenite-akermanite uma vez que estes dois minerais formam uma solução sólida no grupo das melilites, sendo o primeiro membro um silicato de Al e Ca, e o segundo, um silicato de Ca e Mg (veja-se secção V.1.1). A distinção entre os dois extremos por DRX não é fácil porque os padrões são parecidos. Contudo, existe uma tendência para a gellenite apresentar o pico principal mais baixo (2.85 Å) do que o da akermanite (2.87 Å). A amostra FS6 contém elevada percentagem de Mg, presente na dolomite, e um pico de difracção de valor geralmente intermédio (2.86 Å), pelo que é muito provável que a melilite presente contenha uma elevada percentagem de akermanite, que, no entanto, poderá não ser o membro extremo, daí ser representada pela designação da solução sólida Ge-Ak.

A gellenite-akermanite, tal como a calcite neoformada, é, nesta amostra, uma fase transitória apenas identificada a 900 °C e a 1000 °C, e estando ausente a 1100 °C. Outro mineral com tendência para diminuir a mais elevadas temperaturas é a periclase que, embora em pequena quantidade, ainda persiste a 1100 °C. A periclase foi identificada inicialmente à temperatura de 800 °C.

Os minerais neoformados que caracterizam a maior temperatura de cozedura sendo aí mais abundantes, são a anortite, o diópsido e a forsterite. A anortite e o diópsido começam a aparecer a 900 °C, embora de forma pouco abundante, enquanto a forsterite apenas foi observada a 1100 °C. O pico principal da forsterite (a 2.47 Å) pode ser mascarado pelo pico secundário do quartzo pelo que a sua identificação pode ficar comprometida caso não existam picos secundários. A presença destes picos confirma a existência de forsterite a 1100 °C, que não é observada a 1000 °C. Como, por outro lado, a relação entre os diversos picos do quartzo não é diferente a 1000 °C em relação às temperaturas mais baixas, é muito provável que a 1000 °C a forsterite ainda não tivesse sido formada.

As curvas termogravimétrica e diferencial correspondentes à amostra FS6 podem ser observadas na Fig. V.11.

A temperaturas inferiores a 100 °C, com acentuado pico endotérmico a 70 °C, ocorre uma perda de massa (4 %) correspondente à perda da água adsorvida, e a temperaturas entre cerca de 200 °C e 400 °C verifica-se a perda vestigial (0.5 %) de água zeolítica.

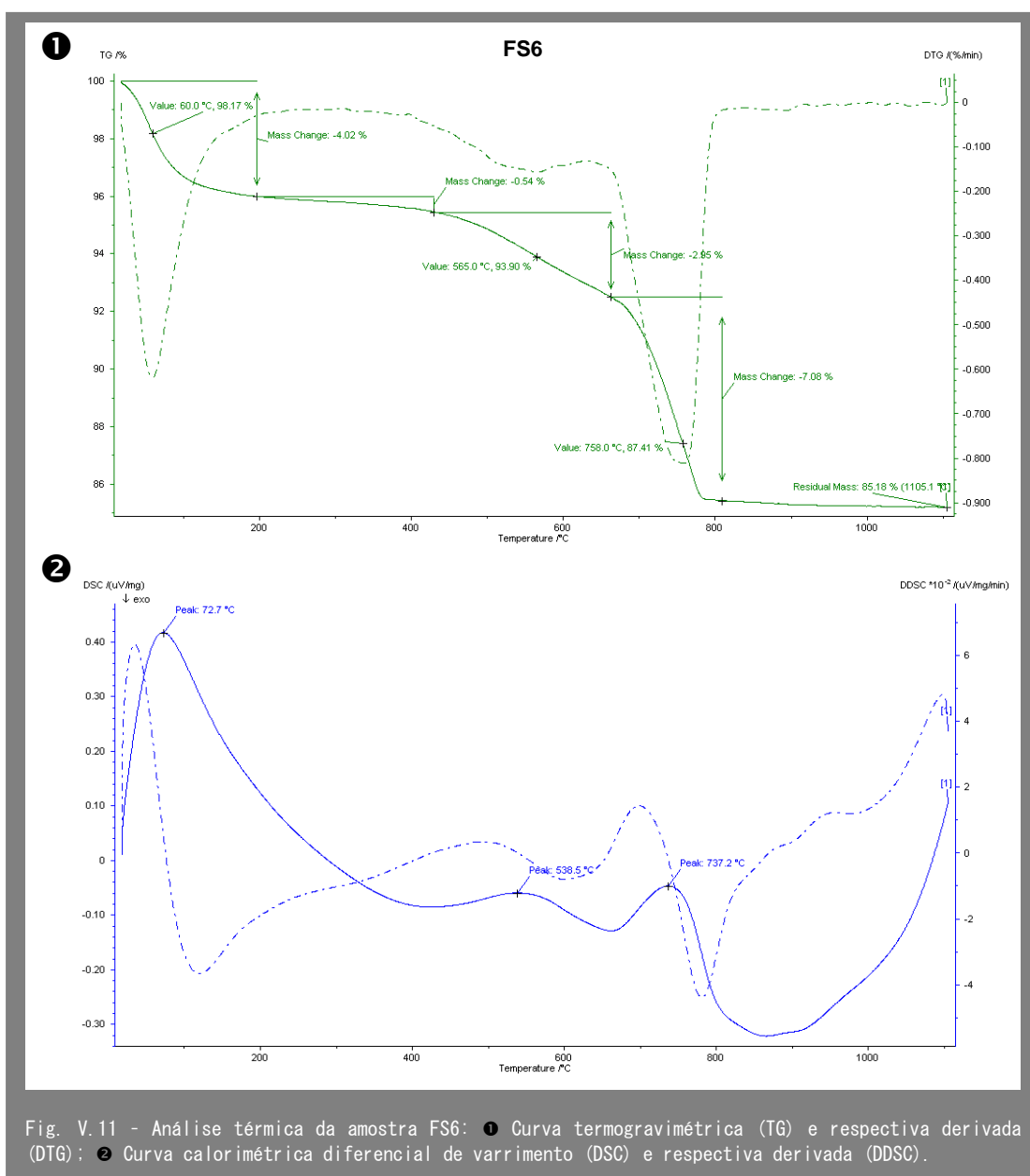


Fig. V.11 - Análise térmica da amostra FS6: ❶ Curva termogravimétrica (TG) e respectiva derivada (DTG); ❷ Curva calorimétrica diferencial de varrimento (DSC) e respectiva derivada (DDSC).

A perda da água de constituição devido à desidroxilação dos minerais argilosos, sobretudo ilite, ocorre entre cerca de 470 °C e 670 °C, observando-se um pico endotérmico a 540 °C, que origina uma perda de massa de 3 %.

A principal perda de massa (7.1 %) acontece com a decomposição de carbonatos, numa reacção que se inicia a 700 °C e que termina aproximadamente a 790 °C, em que o pico de máxima entalpia se observa a cerca de 740 °C. Embora na amostra FS6 a calcite e a dolomite estejam inicialmente presentes, a reduzida quantidade em que aparecem não permite distinguir a temperatura de decomposição dos dois minerais, ocorrendo apenas um pico na curva de DSC.

A temperaturas acima da decomposição dos carbonatos, a curva DSC não evidencia outros picos, embora a análise mineralógica indique a neoformação de fases. Contudo, uma certa irregularidade da curva indica variações na capacidade calorífica.

Em relação à amostra FS5, a sua mineralogia original é relativamente simples, essencialmente constituída por filossilicatos e dolomite. As transformações mineralógicas desta amostra podem ser observadas na Fig. V.12 e Fig. V.13.

A primeira transformação observada é o desaparecimento da anatase e da dolomite a 800 °C, com diminuição da concentração desta última a 700 °C.

Os filossilicatos (exclusivamente ilite/mica) persistem até 900 °C, embora com concentração bastante reduzida a 800 °C ou até a temperatura mais baixa como parece sugerir o pico da ilite/mica.

A hematite e o quartzo ainda podem ser observados a 1100 °C, embora com diminuição considerável. No quartzo, essa diminuição observa-se também a 1000 °C.

Ao contrário da amostra FS6, a FS5 não contém calcite como constituinte inicial, pelo que não há dúvida de que toda a calcite presente é neoformada, atingindo a máxima abundância a 800 °C, como tinha sido sugerido para a FS6. A presença de calcite é primeiramente assinalada a 600 °C aumentando gradualmente até 800 °C e depois desaparece completamente, já não sendo detectável a 900 °C.

A periclase é observável a temperaturas entre 700 °C e 1100 °C, sendo a sua concentração máxima a 800–900 °C. Todos os outros minerais neoformados aparecem apenas a 900 °C ou a temperaturas mais altas:

- A gellenite-akermanite aparece a 900 °C mas é mais abundante a 1000–1100 °C.
- O dióxido surge a 900 °C e diminui a temperaturas progressivamente mais elevadas.
- A monticelite ocorre entre 900 °C e 1100 °C, sendo mais abundante a 1000 °C.
- A forsterite, tal como na amostra FS6, não é possível confirmar a sua presença no DRX normal a 1000 °C. No entanto, para a amostra FS5 obteve-se também a curva difractométrica a 1000 °C após acumulação do espectro durante 10 h de modo a aumentar o número de contagens de cada pico e diminuição do fundo (Fig. V.14). Desta forma, foi possível obter alguns picos secundários da forsterite e confirmar a sua presença a 1000 °C. Possivelmente, o mesmo acontecerá na amostra FS6.
- Nos DRX entre 900–1100 °C aparece um pico relativamente grande a 3.13 Å cuja identificação só foi possível por comparação com a amostra Te2 que apresenta o mesmo pico após observação em microscopia electrónica. Veja-se discussão na secção V.1.2.1.5. Esse pico corresponde provavelmente a um sulfato de Ca e K.
- A altas temperaturas ocorrem duas fases do tipo espinela, uma apenas de alumínio (γ -alumina), sobretudo a 1000 °C, e outra com Al e Mg (espinela *senso stricto*) a 1100 °C.

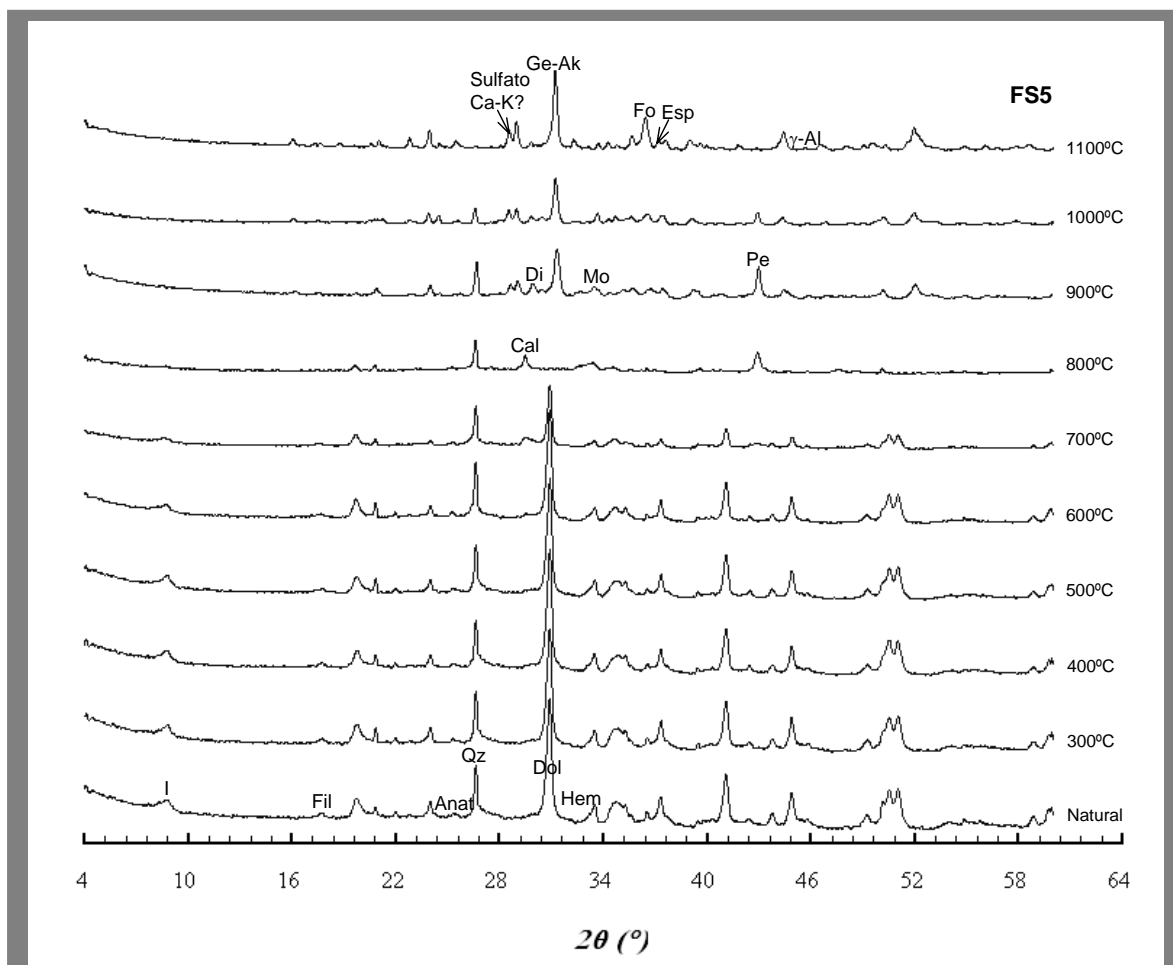


Fig. V.12 - DRX não orientado da amostra FS5 não aquecida e cozida a temperaturas entre 300 a 1100 °C. Estão indicados os picos principais dos minerais originais e dos neoformados. Anat - anatase; Cal - calcite; Di - dióxido; Dol - dolomite; Esp - espinela; Fil - filossilicatos; Fo - forsterite; Ge-Ak - gelenite-akermanite; Hem - hematite; I - ilite; Mo - monticelita; Pe - periclase; Qz - quartzo; γ -Al - alumina γ .

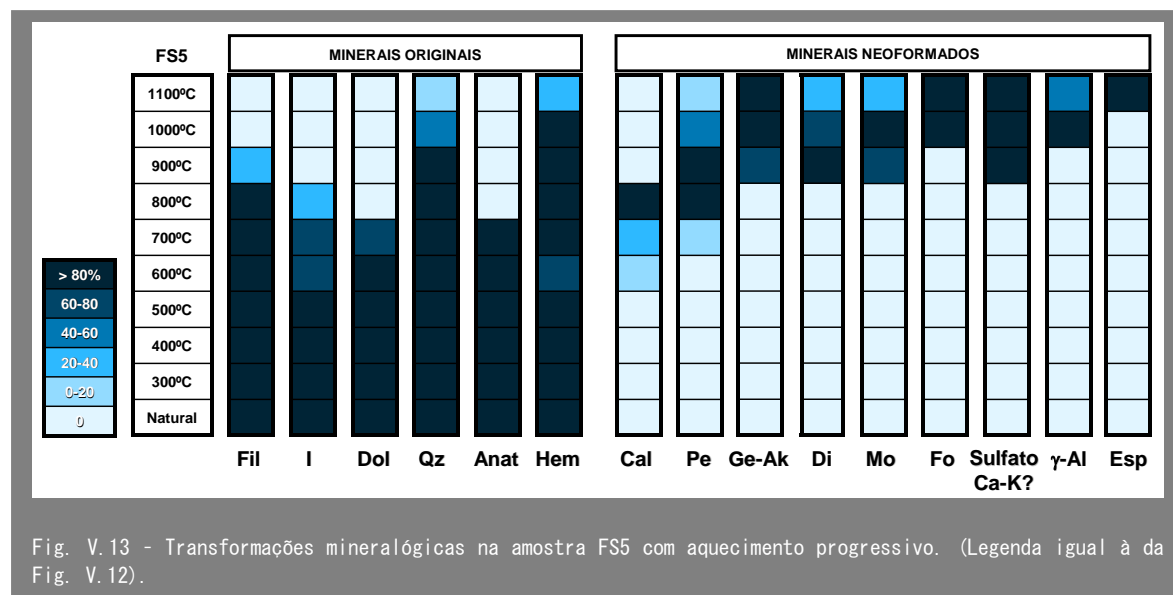


Fig. V.13 - Transformações mineralógicas na amostra FS5 com aquecimento progressivo. (Legenda igual à da Fig. V.12).

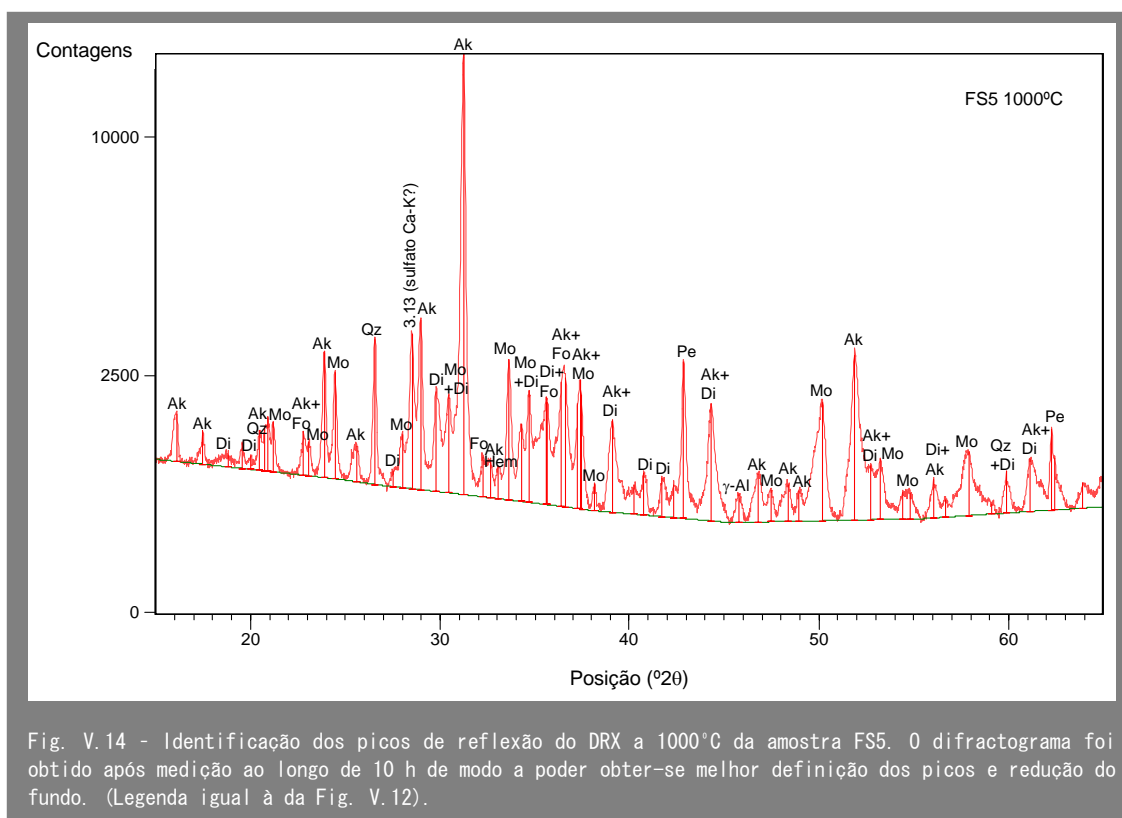


Fig. V.14 - Identificação dos picos de reflexão do DRX a 1000°C da amostra FS5. O difractograma foi obtido após medição ao longo de 10 h de modo a poder obter-se melhor definição dos picos e redução do fundo. (Legenda igual à da Fig. V.12).

O comportamento térmico da amostra FS5 (Fig. V.15) caracteriza-se por uma perda inicial de 1.8 % de massa devida à água higroscópica ou adsorvida. Segue-se a perda de 2.8 % de massa devida à água zeolítica que ocorre a uma gama de temperaturas difícil de caracterizar tanto na curva TG como na DSC.

A perda de água estrutural da ilite acontece entre as temperaturas extrapoladas de 610 °C e 710 °C, originando uma perda de massa de 5.1 %.

A maior perda de massa (18.1 %) é provocada pela decomposição dos carbonatos entre cerca de 750 °C e 850 °C, e que se verifica em duas etapas dando origem à formação de dois acentuados picos endotérmicos na curva de DSC, um aproximadamente a 790 °C e o outro a 810 °C. O primeiro é atribuído à decomposição da dolomite e o segundo à da calcite. Embora a composição inicial da amostra FS5 comporte apenas a presença de dolomite, os seus difractogramas depois de ser aquecida a várias temperaturas e cujos resultados foram apresentados nas figuras V.12 e V.13, mostram a formação da calcite como produto da decomposição da dolomite, existindo numa gama limitada de temperaturas. A decomposição da dolomite apresenta tipicamente um duplete relativo à transformação de MgO e de CaO, por esta ordem.

Esta amostra, que tem uma percentagem inicial de carbonatos (dolomite) de 45 %, caracteriza-se por uma perda de massa total muito elevada (27.8 %) que, como se viu, é maioritariamente devida à decomposição dos carbonatos e à libertação de enormes quantidades de CO₂ para a atmosfera.

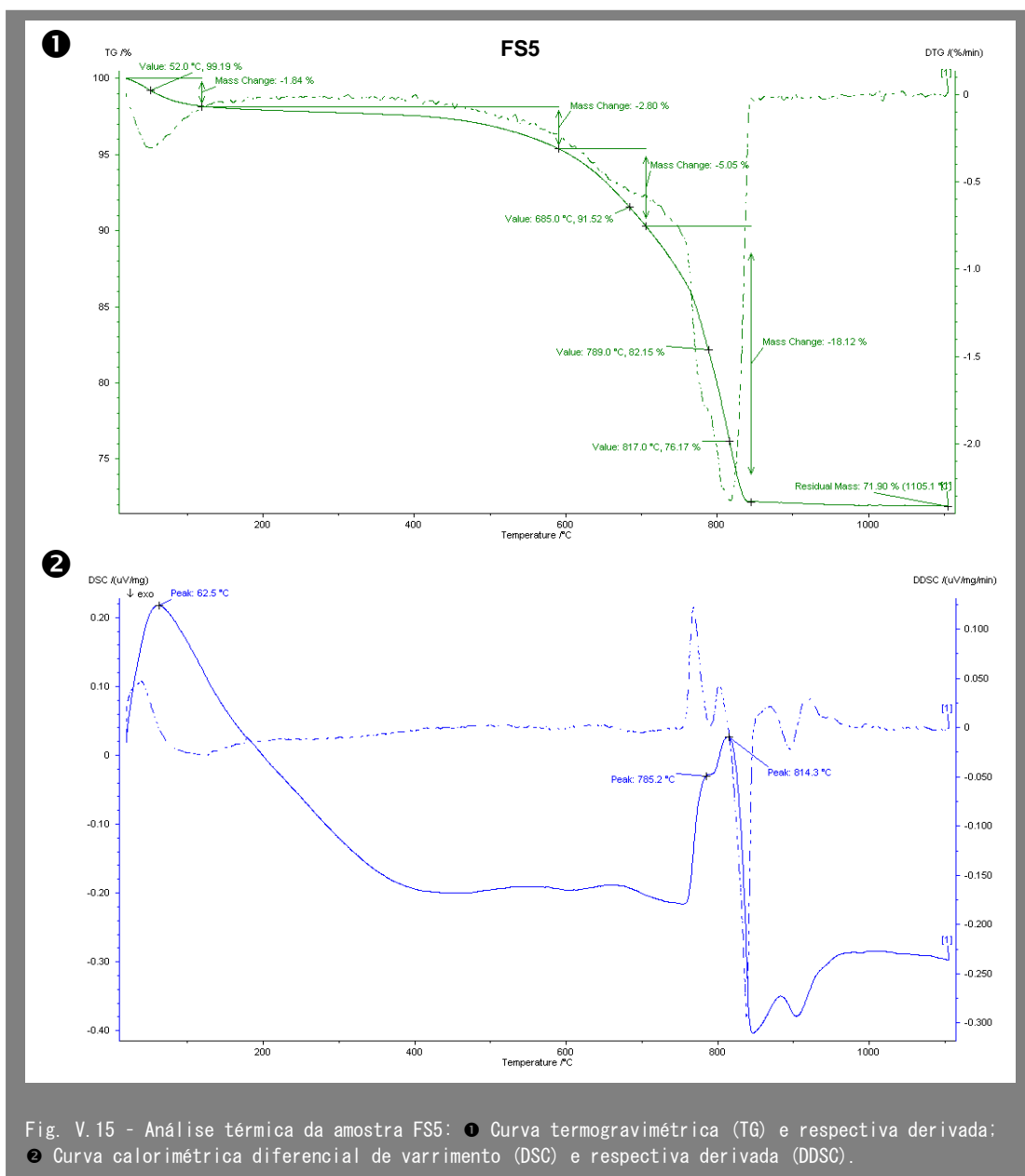


Fig. V.15 - Análise térmica da amostra FS5: ❶ Curva termogravimétrica (TG) e respectiva derivada; ❷ Curva calorimétrica diferencial de varrimento (DSC) e respectiva derivada (DDSC).

Como se observou na análise mineralógica nos DRX resultantes de aquecimento a partir dos 900 °C, aparecem vários minerais novos representados na curva DSC por um pico exotérmico a cerca de 910 °C. Embora não seja possível atribuir este pico a um mineral em particular, as observações efectuadas confirmam que a grande maioria das fases neoformadas, excluindo a periclase e, obviamente, a calcite, tende a formar-se a partir dos 900 °C.

A microscopia electrónica de varrimento (MEV) é uma excelente ferramenta neste tipo de estudo porque permite avaliar a relação entre fase amorfa/fase cristalina, porosidade e microestrutura geral. Foi possível captar algumas imagens referentes à amostra FS5 (Fig. V. 16 e Fig. V. 17).

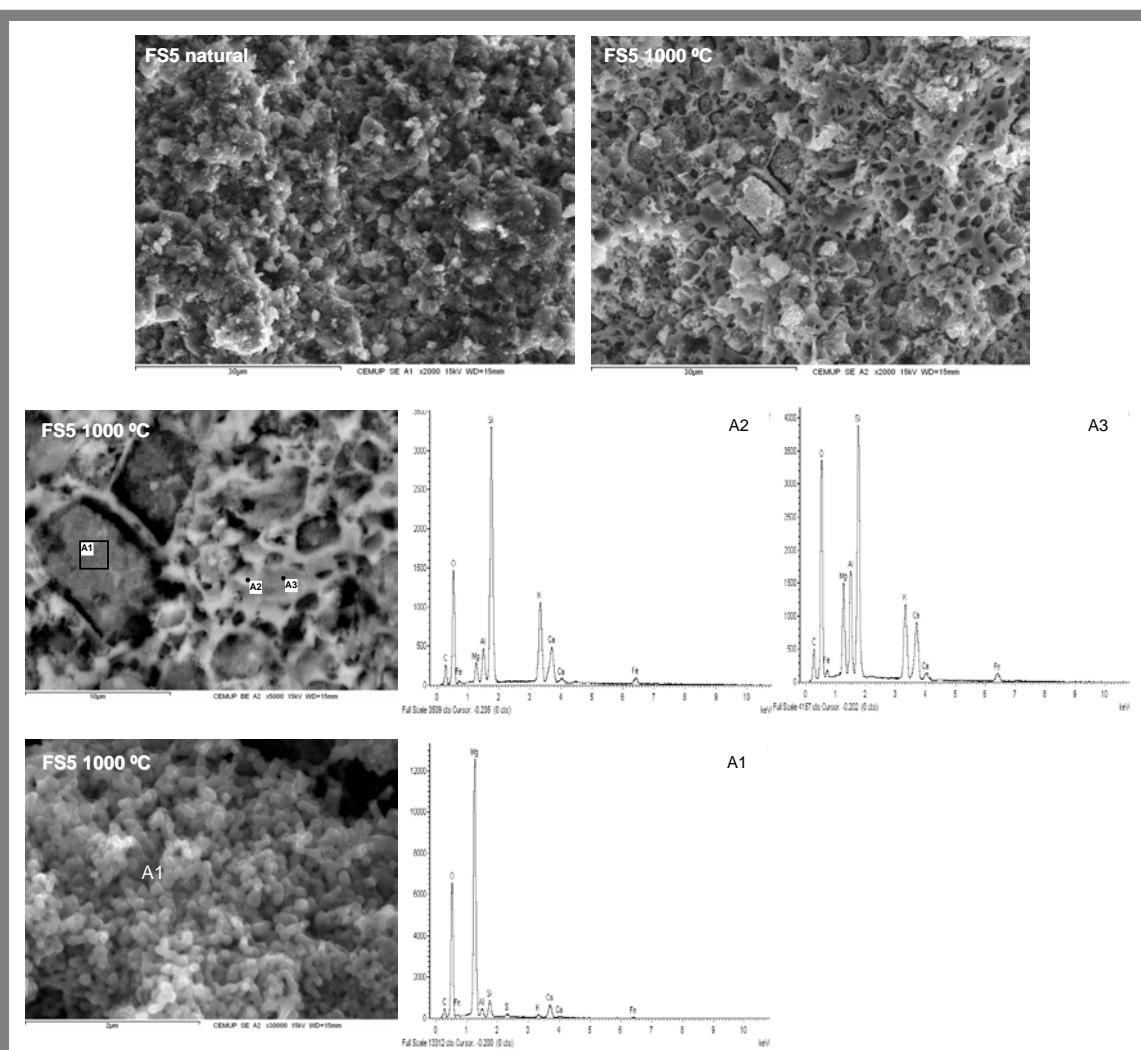


Fig. V.16 - Imagens de MEV obtidas numa fractura fresca da amostra FS5, comparando a sua textura ao natural e após aquecimento a 1000 °C. Observa-se duas imagens do espécime aquecido a 1000 °C de ampliação crescente, bem como alguns pontos de microanálise por raios X.

Na observação das imagens anteriores convém ter em atenção que o material não se apresenta na sua forma original, mas sim finamente moído, conduzindo a grande número de partículas com dimensão inferior a 5 μm . Por este motivo, a interpretação baseada na análise química pontual deve ser feita com cuidado por poder existir forte interferência de outros elementos exteriores ao grão que se pretende analisar.

A comparação entre o espécime natural e o aquecido (Fig. V.16) mostra o desenvolvimento de uma fase vítrea numa estrutura de rede e de elevada porosidade secundária com espaços vazios ou preenchidos por fases minerais neoformadas. Como mostra a microanálise A1, o preenchimento referido, com cristais de granularidade muito fina (cerca de 0.2 μm), é essencialmente feito pela periclase (MgO). As outras fases neoformadas são difíceis de identificar porque ocorrem em cristais pequenos mais dispersos pela amostra.

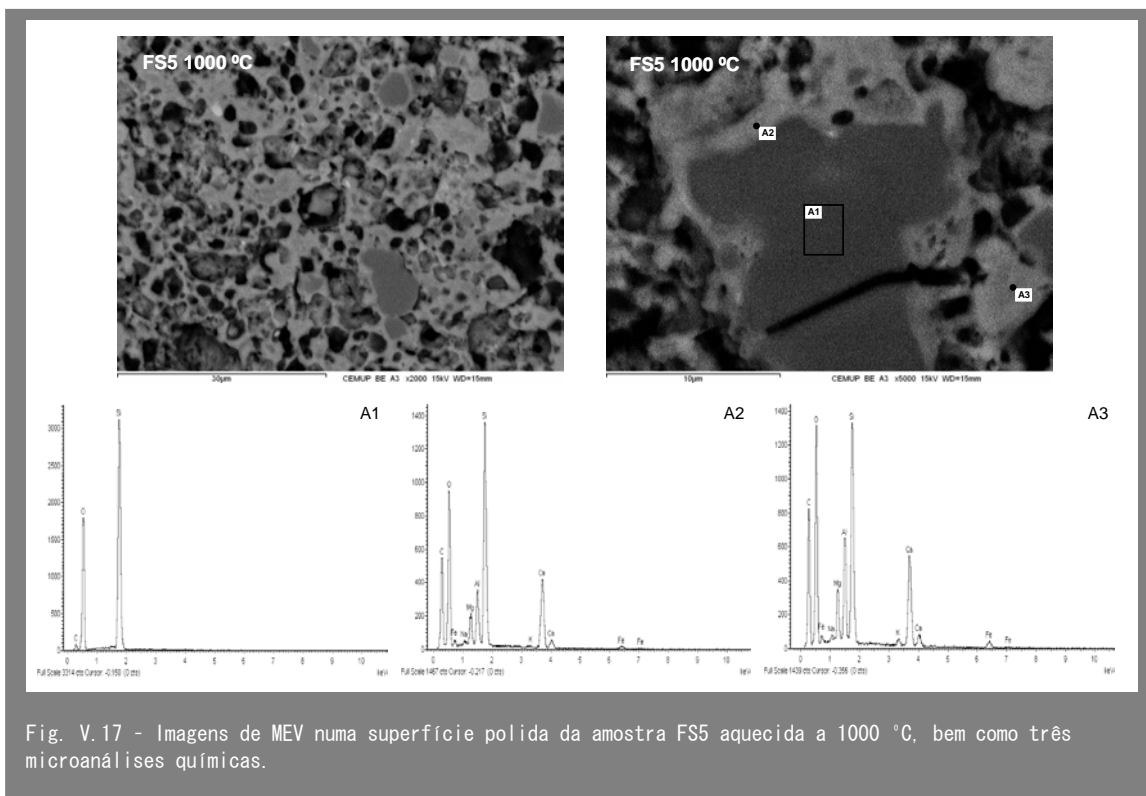


Fig. V.17 - Imagens de MEV numa superfície polida da amostra FS5 aquecida a 1000 °C, bem como três microanálises químicas.

É notória a variabilidade da composição química da fase amorfa dada pelas diferentes tonalidades claro/escuro observadas na imagem de retrodifundidos e das respectivas composições dos pontos de análise A2 e A3 nela assinalados. Note-se, por exemplo, a variação na razão Mg/Ca ou na percentagem de Al.

A observação da amostra polida (Fig. V.17) permite constatar a presença de minerais-reliquia (geralmente quartzo) no seio da fase vítrea, bem como de porosidade que poderá ter sido parcialmente induzida pelo polimento, o qual provocou o desaparecimento da periclase que se encontrava a preencher muitos desses poros. Na imagem direita desta figura observa-se em maior pormenor a orla de reacção do quartzo com o fluido silicatado, em que as microanálises mostram um enriquecimento, do interior para o exterior, em Al, Ca, Mg e C.

V.1.2.1.3 TRIÁSICO - JURÁSSICO (HETANGIANO)

Da unidade de Pelitos de Silves, da transição Triásico-Hetangiano, foram estudadas duas amostras uma vez que a mineralogia é muito semelhante à da unidade de Arenitos de Silves.

A amostra Es2 é essencialmente constituída por ilite, mas também contém quartzo, embora em bastante menor proporção. Os carbonatos (calcite e dolomite) são meramente acessórios, bem como a hematite, a anatase e os feldspatos.

A amostra BSJ1 é constituída por uma proporção semelhante de filossilicatos (ilite, clorite e esmectite) e quartzo, seguida pelos carbonatos dolomite e calcite, em proporções também semelhantes, embora com leve predomínio da dolomite. Como acessórios, contém feldspato K e plagioclase, em maior proporção do que em Es2, além de hematite e de anatase.

As transformações mineralógicas sofridas pela amostra Es2 (Fig. V.18 e Fig. V.19) iniciam-se com o desaparecimento da caulinite a 600 °C. O pico da ilite/mica mostra-se diminuído a 900 °C e não é identificável a 1000 °C, embora o pico dos filossilicatos evidencie que a mica ainda deve permanecer a 1000 °C.

Em relação aos carbonatos observa-se primeiro uma diminuição acentuada da percentagem de dolomite a 700 °C, estando, no entanto, ausente apenas a 900 °C, enquanto a calcite está diminuída a 800 °C e ausente a 1000 °C.

A plagioclase desaparece de forma rápida a 800 °C e o feldspato K apenas a 1100 °C, tal como a anatase.

Dos minerais originais, apenas a hematite e o quartzo permanecem a 1100 °C, embora o quartzo revele um pequeno decréscimo a 1000 °C e a 1100 °C.

Dos minerais neoformados surge primeiramente a gelenite a 900 °C, cuja abundância diminui até 1100 °C. O diópsido e a anortite apenas aparecem no DRX aquecido a 1000 °C, sendo mais abundantes a 1100 °C. No entanto, como evidencia a Fig V.16, nenhum destes minerais neoformados é muito abundante.

Os termogramas obtidos durante a cozedura da amostra Es2 (Fig. V.20) mostram uma perda inicial de massa de 2.3 % que é devida ao desaparecimento da água adsorvida a temperaturas inferiores a 100 °C, com pico endotérmico a cerca de 60 °C.

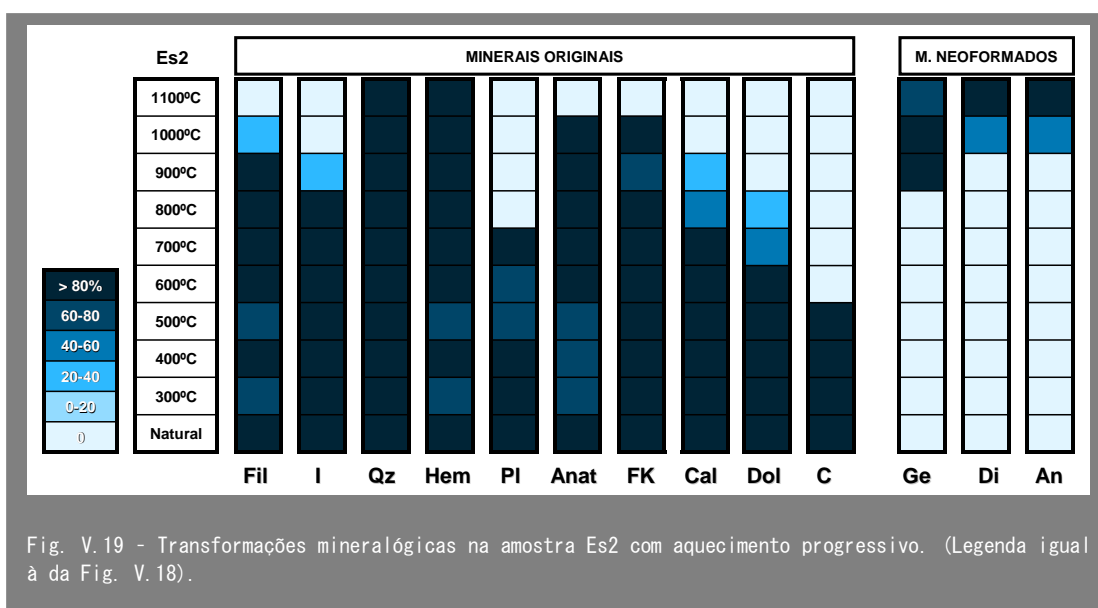
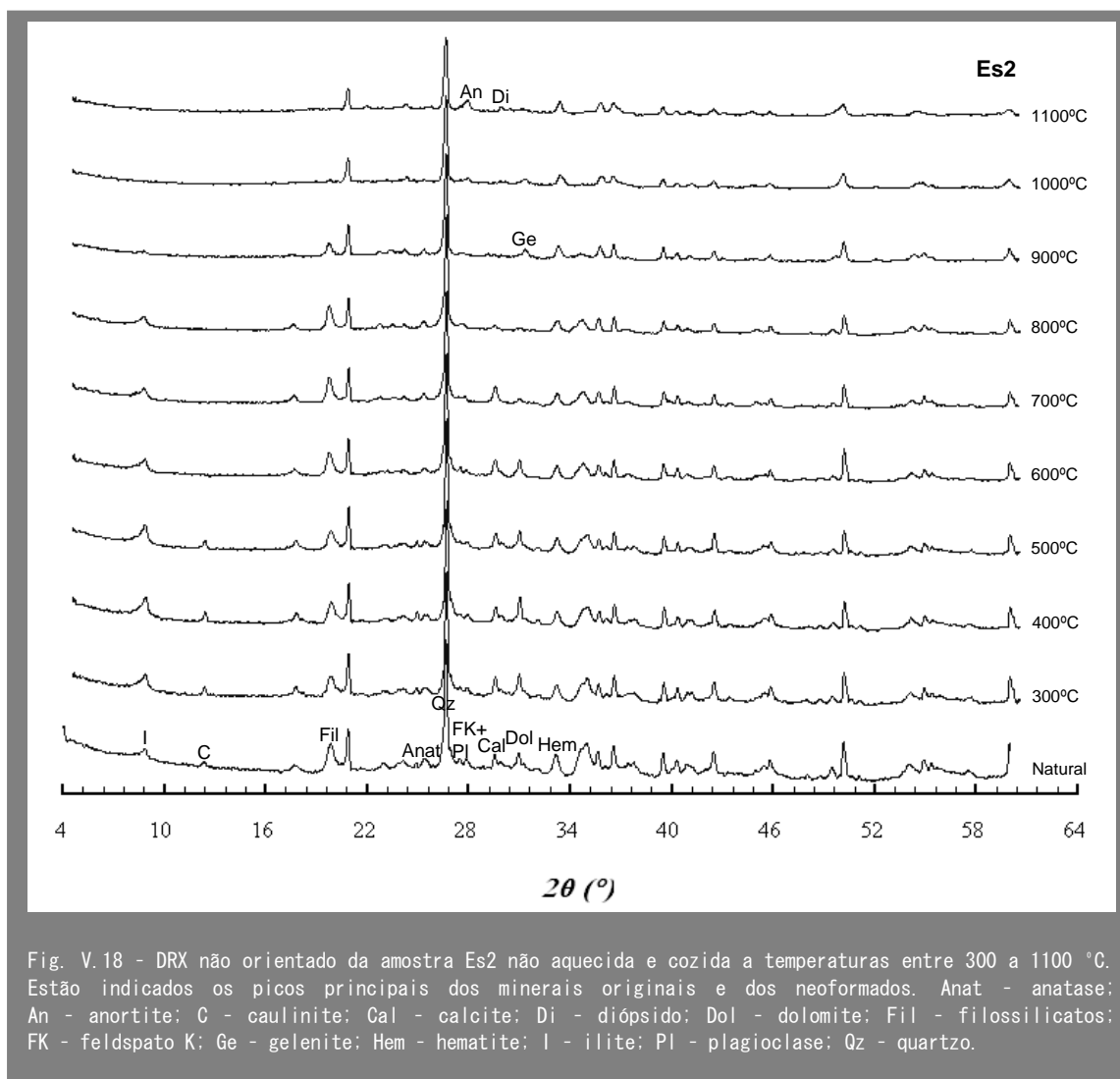
Segue-se uma pequena perda de massa (0.4 %) entre cerca de 200 °C e 400 °C atribuída à perda de água que solvata os catiões nos espaços intercalares.

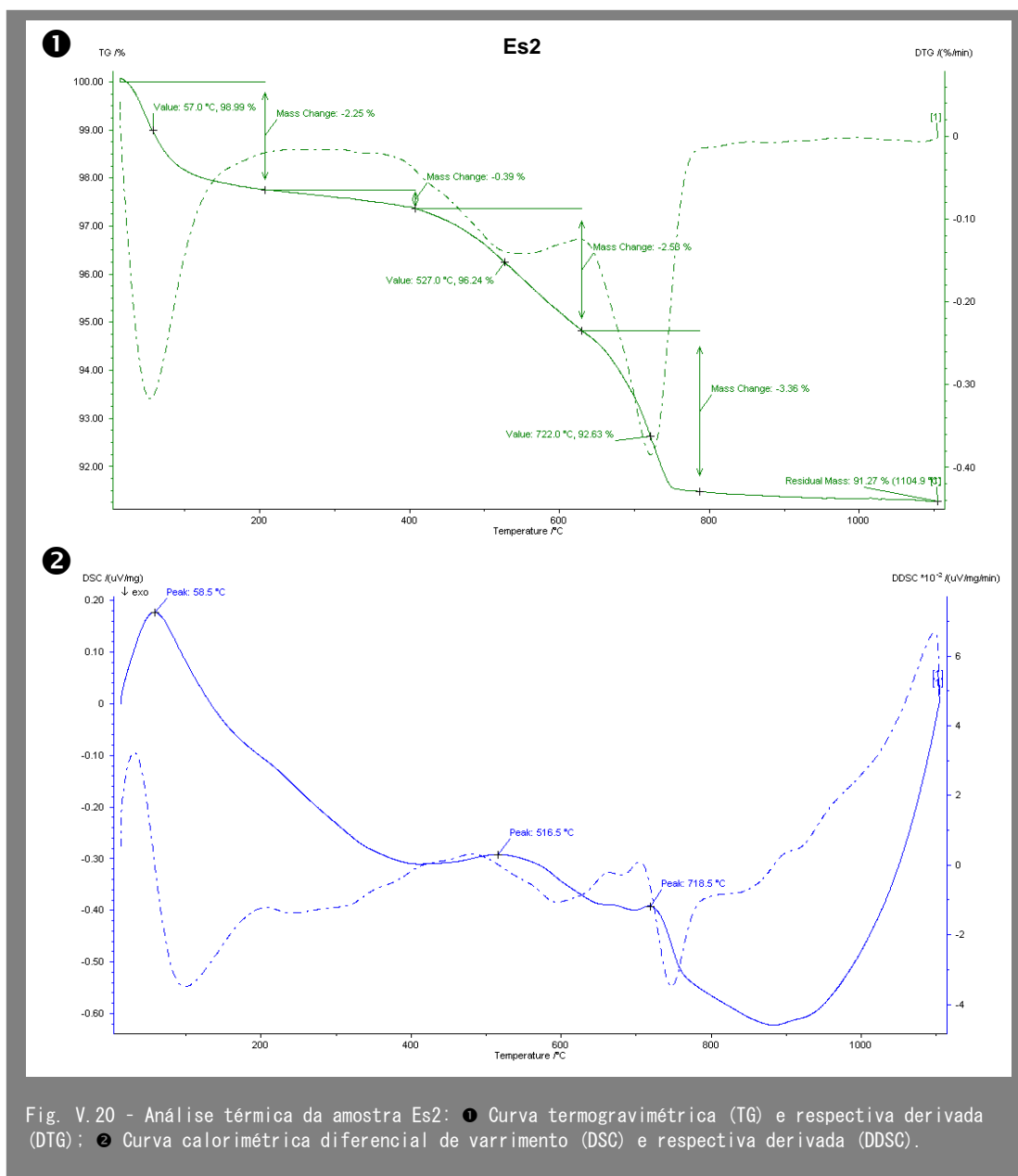
A desidroxilação dos minerais argilosos tem início a cerca de 450 °C e prolonga-se até cerca de 630 °C, dando origem a uma perda de massa na ordem dos 2.5 %. Trata-se de uma reacção endotérmica em que a máxima entalpia se verifica a 520 °C, aproximadamente.

A última perda de massa (3.4 %) regista a decomposição dos carbonatos dolomite e calcite ocorrendo, portanto, dois picos endotérmicos, respectivamente a cerca de 670 °C e a 720 °C.

A perda total de massa sofrida por esta amostra é de 8.6 %.

Embora se observe variações na capacidade calorífica, as reacções eventualmente ocorridas após a decomposição dos carbonatos não estão claramente representadas na curva DSC. Contudo, a mesma curva sugere uma reacção exotérmica a cerca de 890 °C provavelmente correspondente à formação de gelenite, uma vez que a cristalização de anortite e diópsido parece ser mais tardia, como se pode observar na Fig. V.18.



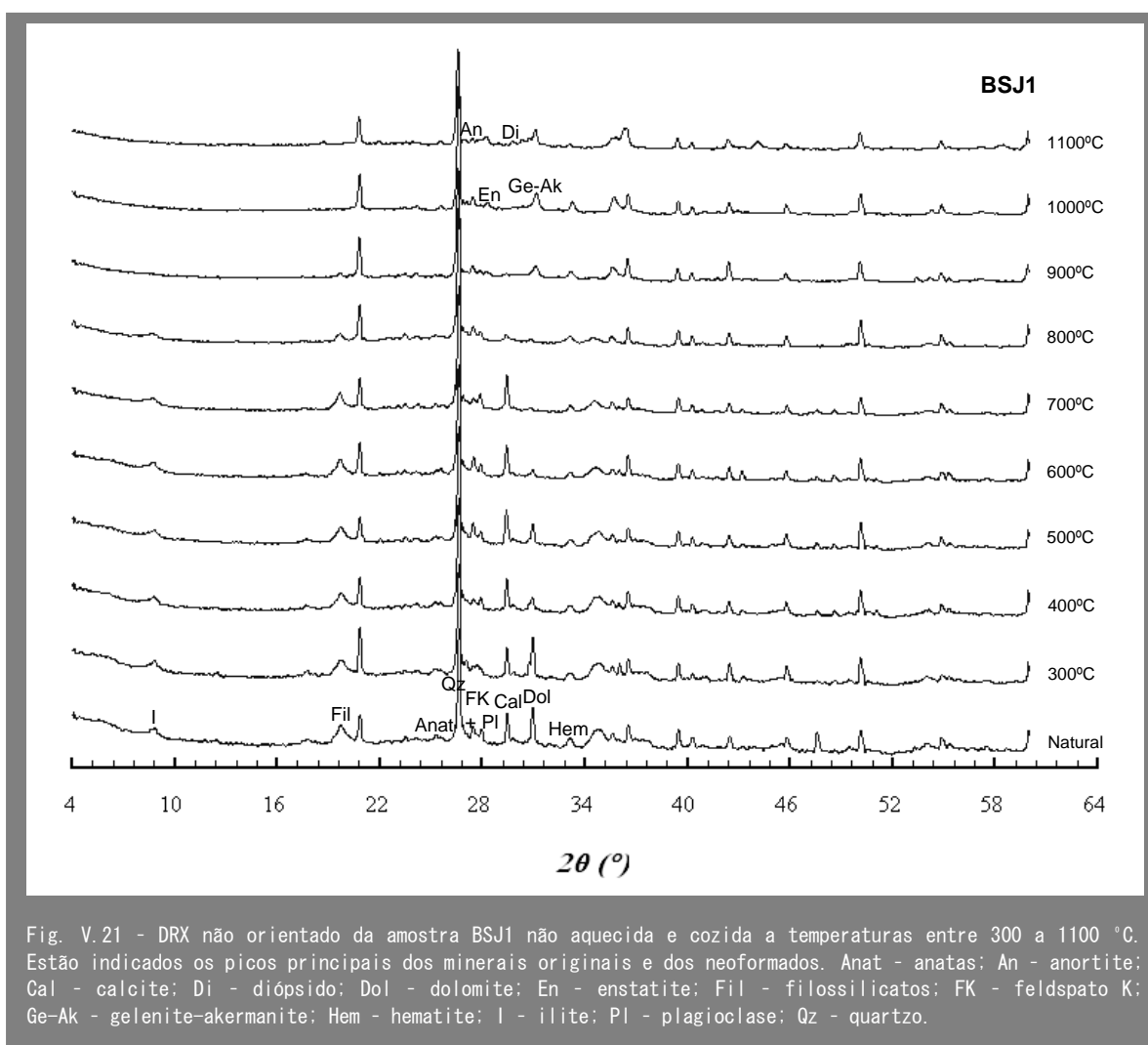


As transformações minerais relativas à amostra BSJ1 podem ser observadas na Fig. V.21 e V.22.

Embora a dolomite esteja ausente apenas a partir de 900 °C, o seu aparecimento começa a partir de 400 °C, estando presente entre 600–800 °C em percentagens inferiores a 20. Por sua vez, a calcite apenas começa a desaparecer entre 700–800 °C, decaindo para percentagens inferiores a 40, apenas deixando de ser detectável a 1000 °C.

Em relação aos filossilicatos, apesar desta amostra conter clorite e esmectite para além da illite, como o pico que identifica estes minerais em DRX não orientado é o mesmo (a 14 Å) e a sua quantidade é diminuta, não é possível estudar a sua transformação com a temperatura. Em relação à illite deixa de ser identificável no DRX a

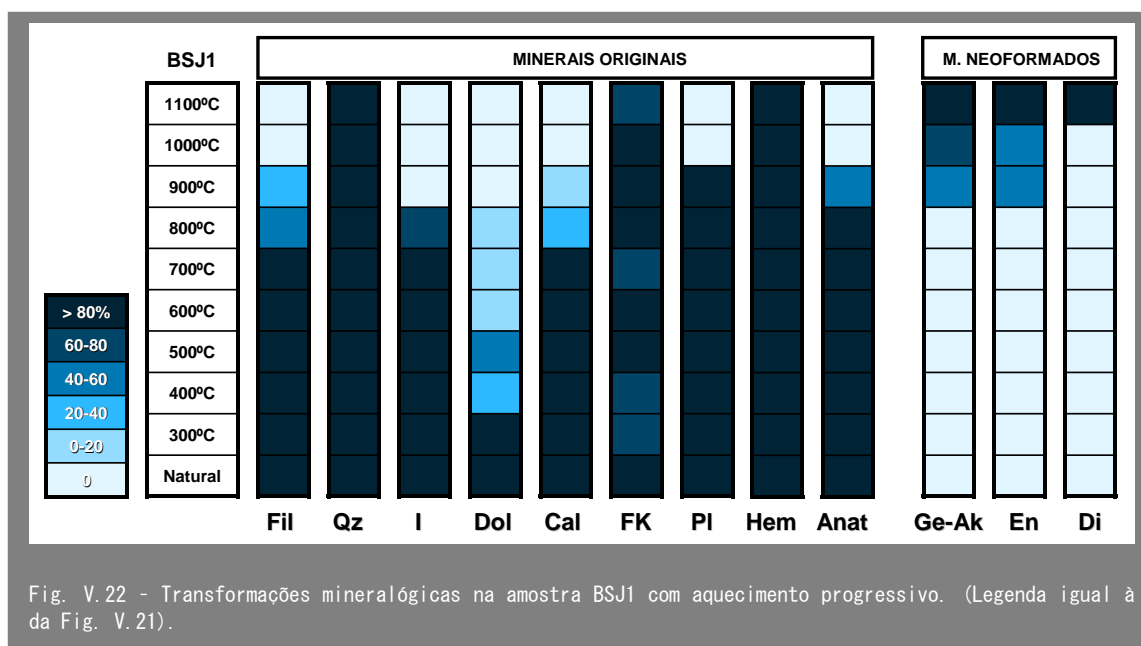
900 °C. Contudo, os filossilicatos em geral ainda persistem a 900 °C, embora em cerca de metade da quantidade, deixando de ser observáveis apenas a 1000 °C.



A anatase e a plagioclase deixam de ser observadas nos DRX a 1000 °C. O quartzo, a hematite e o feldspato K mantêm uma percentagem mais ou menos constante por toda a gama de temperaturas considerada.

Em termos de minerais neoformados observa-se, a partir de 900 °C, a presença de enstatite e de melilite, com provável participação das componentes gelenite e akermanite, uma vez que o ambiente é rico em Mg, como mostra a gênese de um silicato de magnésio (enstatite). Ambos os minerais ocorrem em maior percentagem a 1100 °C.

A esta temperatura, 1100 °C, verifica-se ainda a presença de diópsido, embora vestigial.



As transformações mais importantes ocorridas durante a cozedura da amostra BSJ1 podem ser observadas nos termogramas da Fig. V.23.

A primeira variação de peso, correspondente à perda de água adsorvida, é relativamente grande (4.6 %) e origina um amplo pico endotérmico a cerca de 70 °C. Segue-se uma reduzida perda de massa, de apenas 1 %, num intervalo de temperatura difícil de definir que corresponde provavelmente à perda da água zeolítica.

Entre cerca de 510 °C e 610 °C regista-se a desidroxilação dos minerais argilosos, com uma perda de massa de 2.7 % e um pico endotérmico a 590 °C.

A decomposição dos carbonatos provoca duas reacções endotérmicas claramente separadas em ambos os termogramas. A primeira origina uma perda de massa de 2.8 % e corresponde à decomposição da dolomite que ocorre entre 690 °C e 770 °C aproximadamente, com um máximo de entalpia a cerca de 730 °C. A segunda origina uma perda de massa de 0.5 % e respeita à decomposição da calcite entre cerca de 800 °C e 840 °C, ocorrendo a máxima entalpia a cerca de 830 °C.

Para a amostra BSJ1 foi ainda possível obter imagens de microscopia electrónica de varrimento no espécime aquecido a 1100 °C (Fig. V.24). Na imagem observa-se a reacção de um grão provavelmente de calcite com sílica (análise A1), tendo-se obtido uma auréola de reacção constituída por uma fase vítrea de composição enriquecida em Si, em Ca e em outros elementos (Al, Fe e Mg) em menores proporções (análise A2). No seio do grão observa-se ainda a cristalização de novas fases de muito reduzidas dimensões.

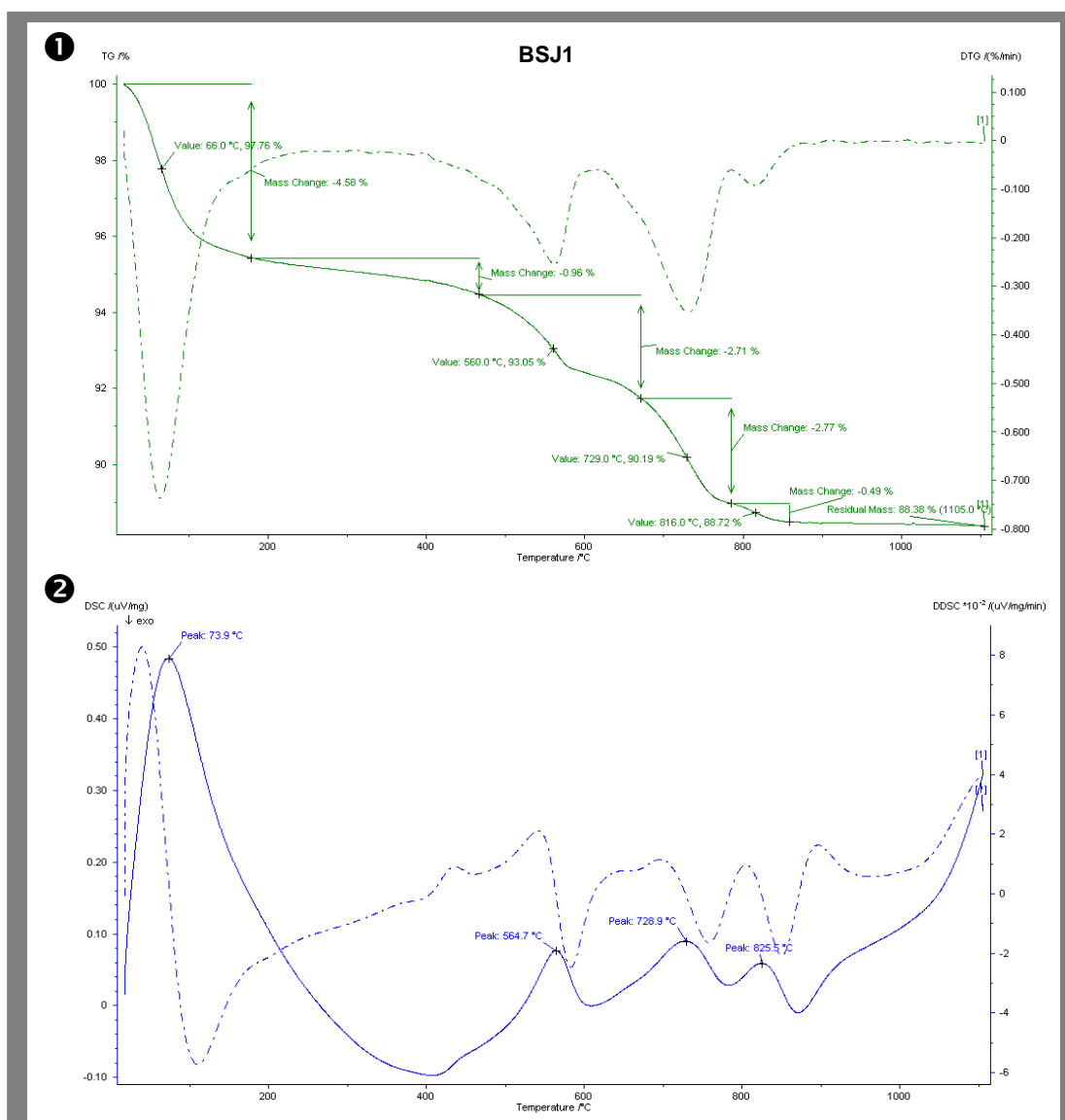


Fig. V.23 - Análise térmica da amostra BSJ1: ❶ Curva termogravimétrica (TG) e respectiva derivada (DTG); ❷ Curva calorimétrica diferencial de varrimento (DSC) e respectiva derivada (DDSC).

V. 1. 2. 1. 4 HETANGIANO

Do complexo vulcano-sedimentar seleccionou-se a amostra SG2 essencialmente constituída por filossilicatos e por carbonatos, principalmente dolomite e, em menor proporção, calcite. Como acessórios possui quartzo e anatase. O principal filossilicato é a clorite, seguida de ilite e de caulinite.

A primeira transformação sofrida por esta amostra é a diminuição da percentagem de caulinite a 500 °C e o seu desaparecimento no DRX a 600 °C (Fig. V.25 e Fig. V.26). A clorite sofre diminuição na sua proporção entre 400 °C e 600 °C, deixando de ser observável a 700 °C, devido ao facto de o pico a 14 Å sofrer modificações com o

aquecimento e não necessariamente porque o mineral deixa de existir, sendo, por isso, difícil estudar as transformações da clorite baseadas nesse pico. A ilite/mica persiste até mais alta temperatura, estando ausente apenas a 900 °C.

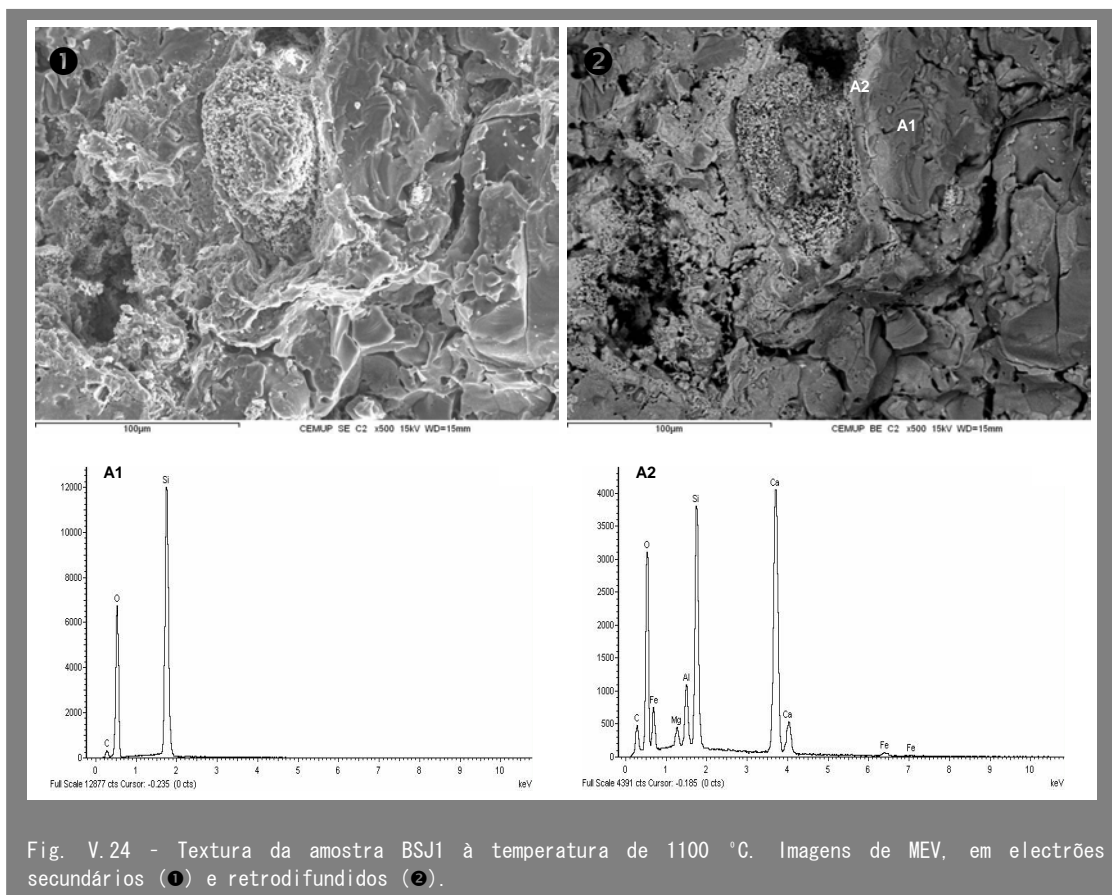


Fig. V.24 - Textura da amostra BSJ1 à temperatura de 1100 °C. Imagens de MEV, em electrões secundários (1) e retrodifundidos (2).

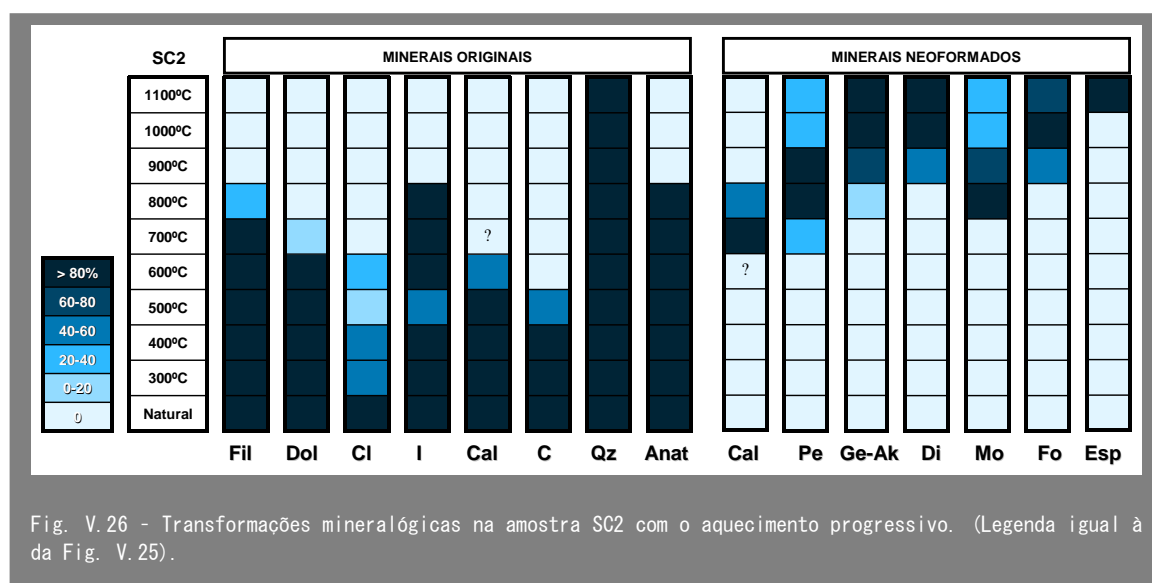
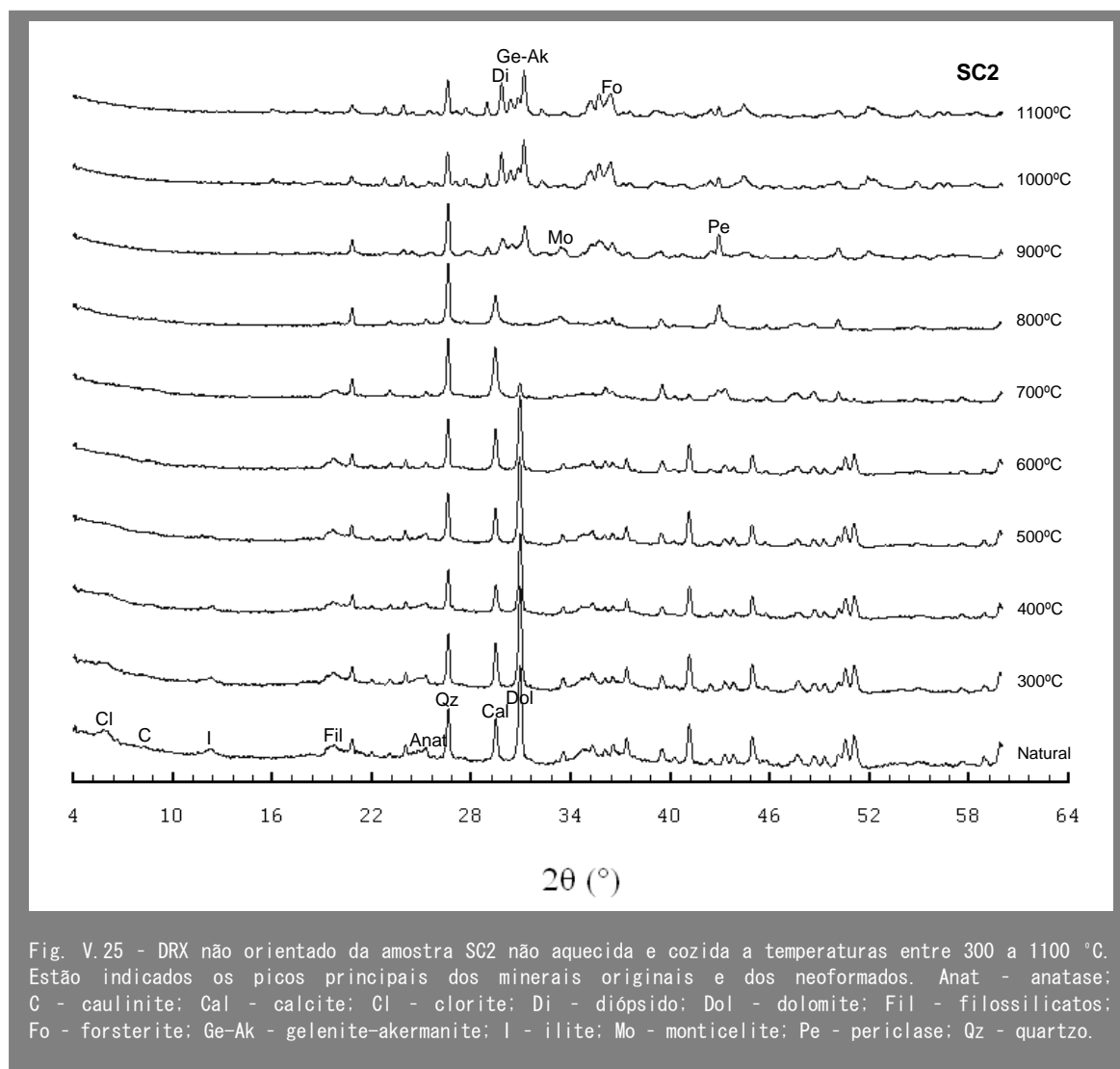
Em relação à decomposição dos carbonatos, a dolomite é escassa aos 700 °C e ausente aos 800 °C, enquanto a calcite começa a diminuir aos 600 °C mas em seguida forma-se calcite secundária porque há um aumento significativo do pico a 700 °C. A calcite neoformada acaba por desaparecer antes dos 900 °C. Como não é possível determinar o momento em que a calcite primária desaparece, foi colocado um ponto de interrogação na Fig. V.26.

Enquanto a anatase mantém uma percentagem mais ou menos constante até 800 °C, desaparecendo no DRX a 900 °C, o quartzo persiste praticamente inalterado ao longo de toda a gama de temperaturas a que a amostra foi aquecida.

A periclase forma-se a 700 °C, adquirindo máxima proporção a 800°C e 900°C e depois diminui para cerca de um terço da sua máxima percentagem.

A monticelite aparece pela primeira vez no DRX a 800 °C na sua máxima abundância e depois diminui progressivamente até 1100 °C.

A gellenite-akermanite observa-se vestigialmente a 800 °C e vai aumentando até atingir a concentração máxima a 1000 °C e a 1100 °C.



O dióxido e a forsterite aparecem pela primeira vez nos DRX a 900 °C, crescendo em abundância a temperaturas superiores.

Observou-se ainda a formação de espinela magnesiânica a 1100 °C.

Tendo em atenção os termogramas da Fig. V.27 que mostram o comportamento da amostra durante a fase de cozedura, observa-se uma primeira variação de peso de 4.2 %, entre 30 °C e 110 °C, a que se associa o pico endotérmico a cerca de 80 °C. Esta variação deve-se à perda de água higroscópica ou água adsorvida na superfície dos minerais.

Segue-se uma perda de massa de 1.9 % que é devida à remoção de água zeolítica, formando um pequeno pico endotérmico a 290 °C.

A desidroxilação dos minerais argilosos ocorre entre 500 °C e 590 °C aproximadamente, produzindo-se um pico endotérmico a cerca de 550 °C. A diminuição de massa resultante da perda de água constitucional é de 2.8 %.

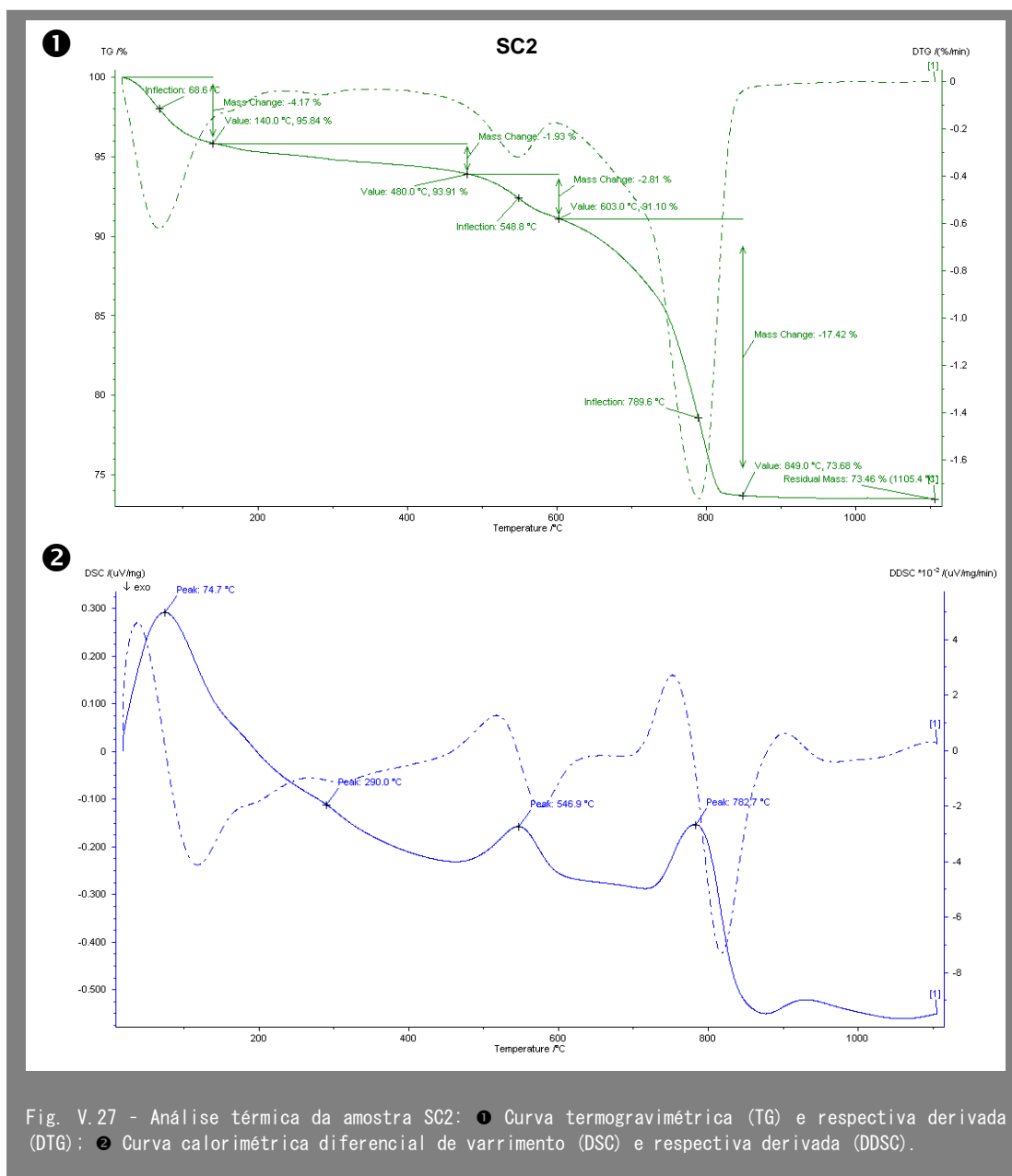
Sendo a perda de massa total da amostra de 26.1 %, mais de 17 % provém da decomposição dos carbonatos (dolomite e calcite) que se verifica entre 720 °C e 820 °C aproximadamente. Embora a presença de dolomite seja confirmada pela análise mineralógica, na curva calorimétrica diferencial não se observa o duplete que lhe é característico, existindo apenas um pico endotérmico a cerca de 780 °C.

Não é possível identificar com segurança picos exotérmicos que correspondam à formação de novas fases minerais.

V. 1. 2. 1. 5 JURÁSSICO MÉDIO-SUPERIOR

Foram estudadas as transformações mineralógicas pela acção do calor em duas amostras do Jurássico, uma proveniente do médio (Caloviano), da unidade de margas de Telheiro (amostra Te2), e outra do superior (Oxfordiano), da unidade de margas de Peral (amostra Sg1). Trata-se de argilas margosas em que o principal constituinte é a calcite. Na amostra Te2 a percentagem de filossilicatos é importante e o quartzo é acessório. Há outros acessórios praticamente vestigiais que incluem a plagioclase, a goetite e a anatase. Na amostra Sg1 o quartzo é mais abundante do que os filossilicatos, sendo a plagioclase um acessório importante. Outros acessórios mais escassos incluem a anatase e o feldspato potássico.

As transformações minerais da amostra Te2 podem ser acompanhadas pela consulta da Fig. V.28 e V.29. Na Fig. V.30 é apresentado o DRX do espécime aquecido a 1000 °C durante 10 h para melhores definição e identificação dos picos pelos minerais correspondentes.



A caulinite também é inicialmente pouco abundante e talvez por isso já não seja observável a 500 °C. A ilite/mica desaparece no DRX a 800 °C, mas o pico geral dos filossilicatos ainda indica a sua persistência a 800 °C.

Em relação à plagioclase, o seu pico difractométrico só é observável até 600 °C, mas, como este mineral é vestigial, é difícil assegurar o seu desaparecimento após esta temperatura. A anatase desaparece a 800 °C. A calcite começa a decrescer a 800 °C, é muito escassa a 900 °C e, a 1000 °C, observa-se o seu completo desaparecimento.

O quartzo permanece até 1100 °C, embora comece a diminuir de abundância a 1000 °C.

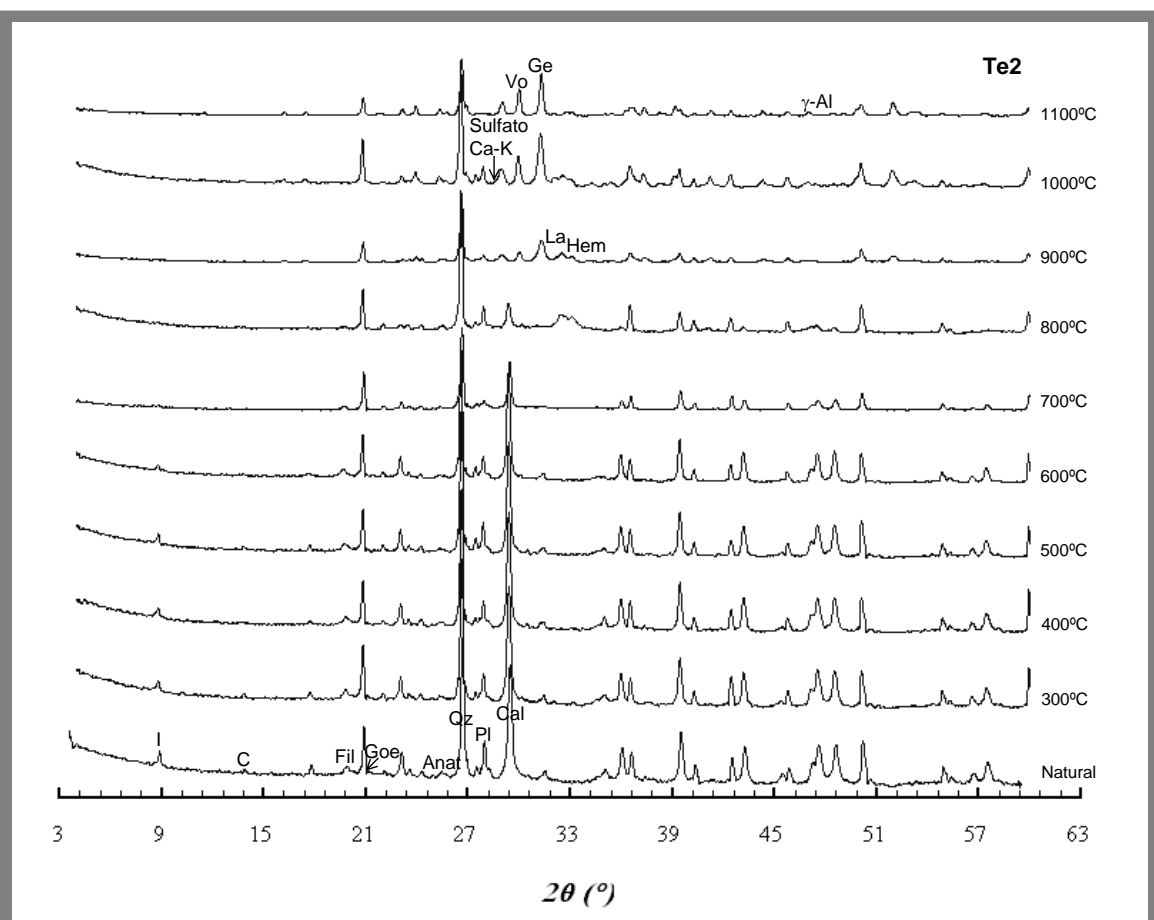


Fig. V.28 - DRX não orientado da amostra Te2 não aquecida e cozida a temperaturas entre 300 a 1100 °C. Estão indicados os picos principais dos minerais originais e dos neoformados. Anat - anatase; C - caulinite; Cal - calcite; Fil - filossilicato; Ge - gelenite; Goe - goetite; Hem - hematite; I - ilite; La - larnite; Pl - plagioclase; Qz - quartzo; Vo - volastonite; γ -Al - alumina.

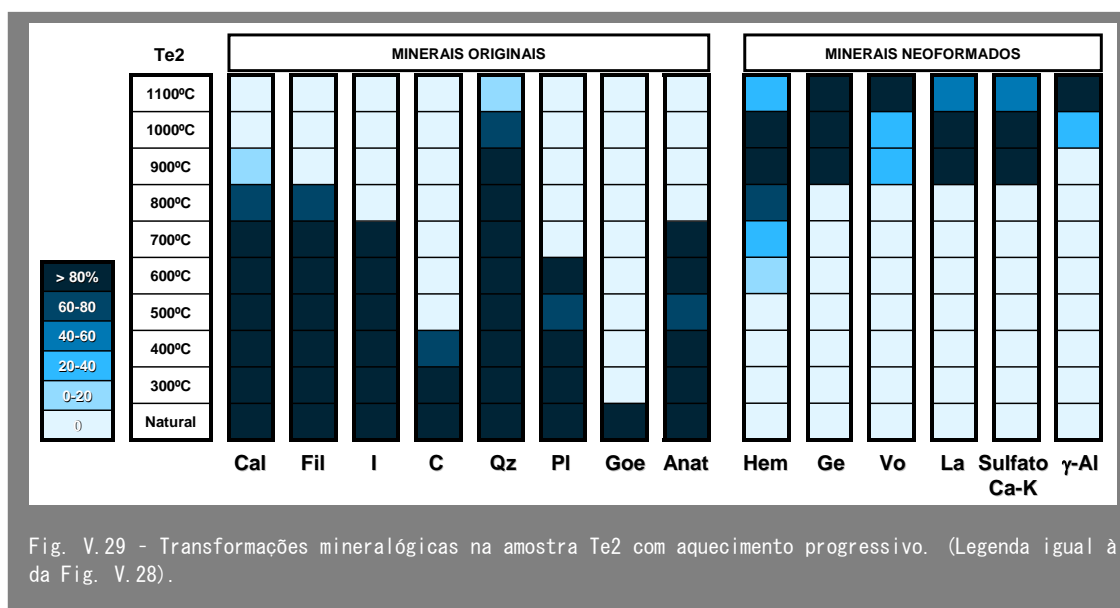


Fig. V.29 - Transformações mineralógicas na amostra Te2 com aquecimento progressivo. (Legenda igual à da Fig. V.28).

A primeira neoformação mineral é a da hematite, mas ocorre inicialmente em quantidade muito escassa e mal cristalizada. Apenas a partir de 800 °C se começa a observar um pico bem definido, adquirindo abundância máxima a 900–1000 °C.

A gelenite, a volastonite, a larnite e o sulfato de Ca-K são minerais que aparecem pela primeira vez a 900 °C. A gelenite é igualmente abundante nas três temperaturas mais elevadas; de início, a volastonite é relativamente pouco abundante e só a 1100 °C apresenta a máxima percentagem; a larnite e o sulfato de Ca-K são mais abundantes a 900–1000 °C, diminuindo para cerca de metade a 1100 °C.

Não foi possível a identificação do sulfato de Ca e K pela simples observação dos perfis de difracção. Na realidade, após a identificação dos picos, principais e secundários, dos outros minerais, na prática apenas sobrou um a 3.13 Å, o que significa que a procura de outros picos secundários que pudessem ajudar na identificação do mineral ficou comprometida pelo facto de tais picos poderem estar a ser mascarados pelos de outros minerais. Uma hipótese para o pico a 3.13 Å é o sal silvite (KCl) que em sedimentos naturais é raro pois que, como é um sal muito solúvel, só precipita após terem sido atingidas circunstâncias de quase completa secura, em ambiente evaporítico (Klein & Hurlbut Jr, 1985). Nas condições de aquecimento a que as amostras foram sujeitas é perfeitamente possível a precipitação de silvite que, aliás, é um sal comum em materiais cerâmicos a qual dá origem a eflorescências (Fiori, 1975; Schmidt-Reinholds, 1993).

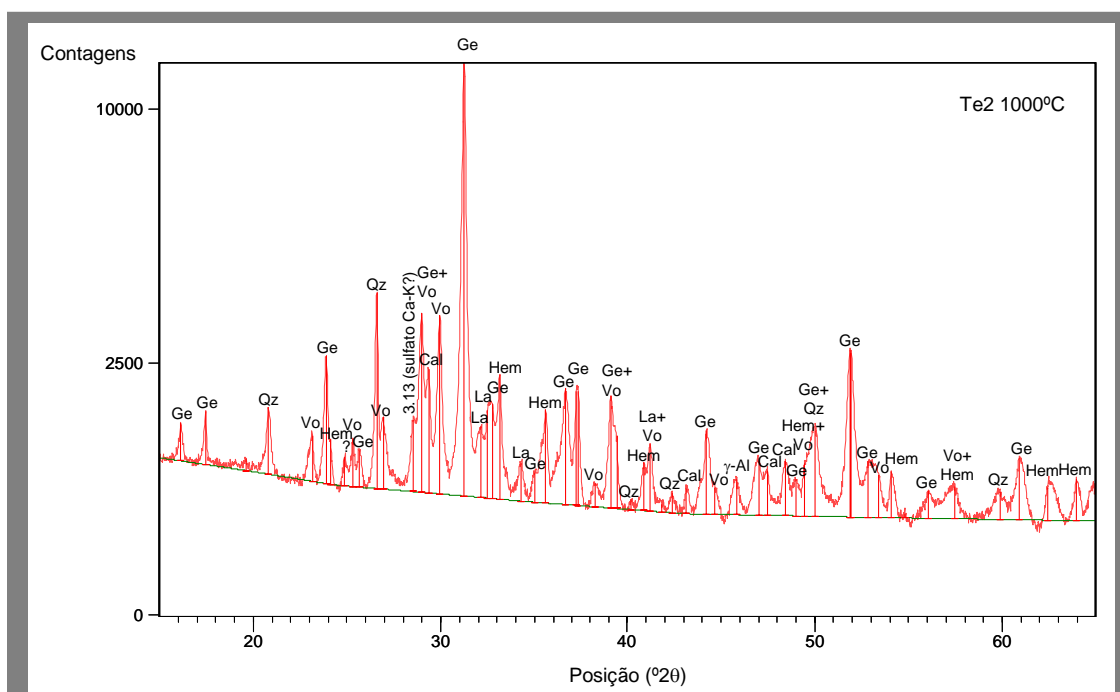


Fig. V.30 - Identificação dos picos de reflexão do DRX a 1000 °C da amostra Te2. O difractograma foi obtido após medição ao longo de 10 h de modo a poder obter-se melhor definição dos picos e redução do fundo. (Legenda igual à da Fig. V.28).

Dentro da amplitude das posições analisadas ($^{\circ}2\theta$) só é possível a identificação da silvite por três reflexões: 3.13 Å a 100 % de intensidade, 2.21 Å a 60 %, e 1.81 Å a cerca de 15 %. Na amostra Te2, enquanto o pico a 3.13 Å não é muito abundante, o que exclui desde logo a possibilidade de observação do pico a 1.81 Å, o pico a 2.21 Å a existir, está mascarado por um dos secundários da hematite.

De todas as amostras analisadas, para além da Te2 apenas se encontrou o mesmo pico na FS5, que tem a vantagem de ser maior, embora mais uma vez tenha hematite cujos picos podem interferir na identificação. No entanto, verificou-se que a razão entre a intensidade das reflexões 3.13 Å e 2.21 Å varia entre 4 e 13, enquanto a mesma razão da silvite ronda os 2. Tal circunstância também não permite confirmar a presença efectiva de silvite na amostra FS5.

Numa tentativa de esclarecimento das dúvidas acerca do mineral presente nestas amostras e que origina uma reflexão a 3.13 Å, foram efectuadas observações em microscopia electrónica de varrimento e em microanálises por difracção de raios X.

De cada pastilha em pó prensado das amostras FS5 e Te2, apenas se observou ao microscópio uma superfície de fractura fresca, pelo que a não identificação de determinado mineral não quer dizer que não possa existir na amostra, mas, de facto, é pouco provável porque as amostras foram bem moídas e bem homogeneizadas.

Em nenhuma das amostras foi identificada a presença de silvite ou de qualquer tipo de cloreto, pelo que a silvite parece não servir como principal candidato responsável pelo pico a 3.13 Å. Note-se que aquelas observações foram efectuadas numa fractura fresca, apesar de as pastilhas terem sido inicialmente polidas porque se pensava efectuar uma microanálise mais detalhada, acompanhada de semiquantificação, e sujeitas a lavagem em água e com ultra-sons após cada polimento. Uma vez que a silvite é um sal muito solúvel poderá ter desaparecido com este procedimento. No entanto, os elementos disponíveis não permitem confirmar ou negar com segurança a existência de silvite nestas duas amostras.

Embora mais nenhum mineral para além dos já identificados por DRX tenha sido observado na amostra FS5, foi detectado um sulfato na Te2, como mostram as microanálises da Fig. V.31. Nesta figura observa-se a presença de material amorfo sobre o qual se estão a formar pequenos cristais de composição rica em Si, em Ca e em Al, correspondendo provavelmente à gelenite ou a uma mistura desta com volastonite, visto se ter analisado uma área e não um ponto num cristal. Com dimensões maiores e forma por vezes bem definida, como é mostrado na imagem da direita, observa-se um mineral em cuja composição aparece o enxofre (S). Como o feixe de electrões atinge certa profundidade no cristal e a sua dimensão é reduzida, é provável que parte da composição obtida diga respeito à substância amorfa que constitui a maior parte da amostra. No entanto, como a Fig. V.31 (A1) demonstra a substância vítrea é muito menos cálcica e potássica e mais aluminosa e siliciosa. As elevadas proporções de O, de S, de K e de Ca, sugerem a presença de um sulfato de K e Ca.

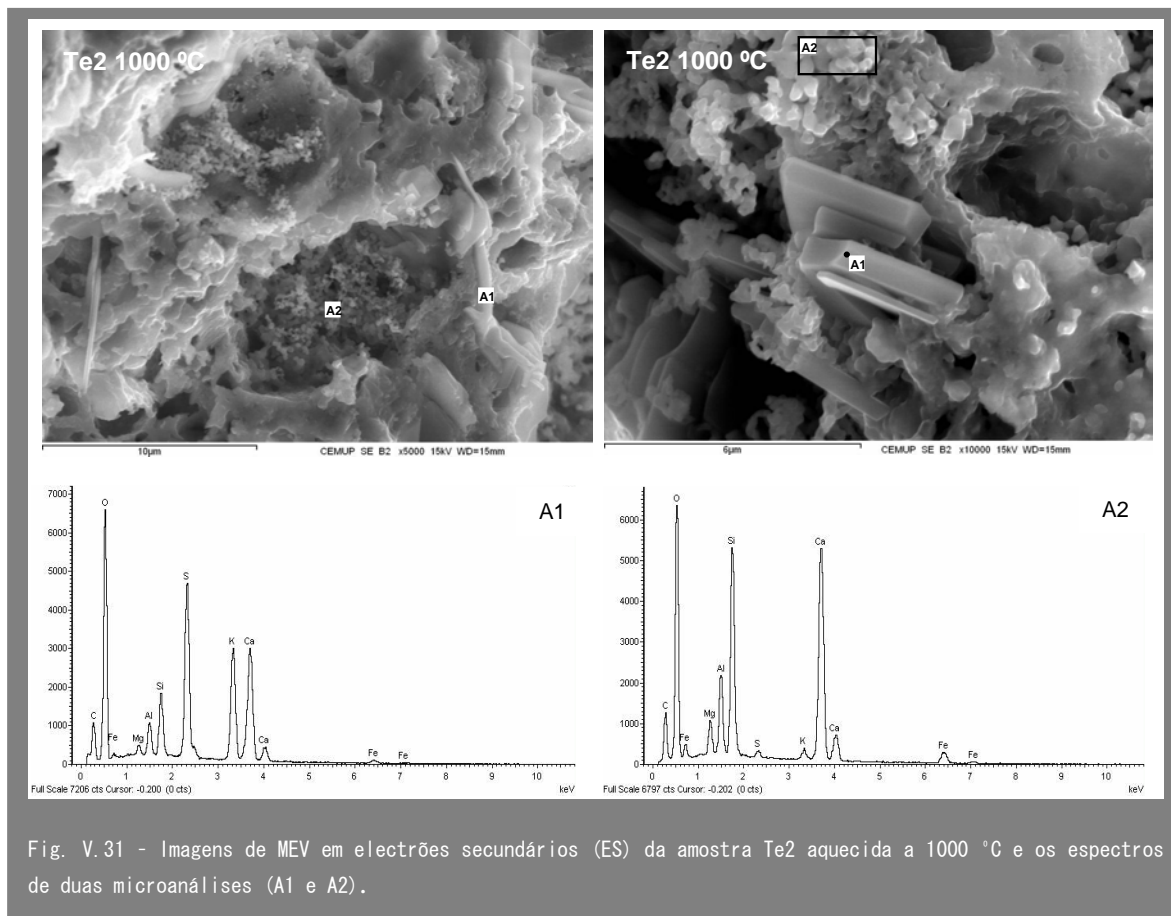


Fig. V.31 - Imagens de MEV em electrões secundários (ES) da amostra Te2 aquecida a 1000 °C e os espectros de duas microanálises (A1 e A2).

Um sulfato de K e Ca que tem, por vezes, sido detectado formando eflorescências nos corpos cerâmicos, é a syngenite, $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (Fiori, 1975; Schmidt-Reinholds, 1993). A difracção deste sulfato é algo variável mas o pico principal ronda geralmente os 2.85 Å, imediatamente seguido por outro importante pico entre 3.11 Å e 3.16 Å (nos DRX consultados na bibliografia disponível). O pico a 2.85 Å está mascarado pelo pico principal da gellenite, mas é bem provável que o pico a 3.13 Å pertença a este mineral ou a outro sulfato de Ca e K.

Em relação à amostra FS5, como se disse anteriormente, as observações efectuadas em microscopia não permitiram a identificação de cloretos nem de sulfatos e, portanto, a dúvida persiste. Nesta amostra aquecida a 1000 °C, observou-se grande quantidade de periclase que desapareceu por completo após polimento, criando porosidade. Provavelmente essa porosidade facilitou a circulação de água para lá da sua superfície, lavando e removendo qualquer sal que aí tivesse existido. Apenas para comparação com a amostra Te2 foi considerado o pico a 3.13 Å de FS5 como pertencendo provavelmente ao sulfato de K e Ca.

Na Fig. V.32 pode observar-se o aspecto geral da amostra Te2 aquecida a 1000 °C em relação ao seu estado natural (moído). A 1000 °C, para além da fase vítrea e das fases cristalinas granulares de dimensão muito reduzida, observa-se a existência de

cristais de maiores dimensões, de forma alongada, que correspondem ao sulfato de K e Ca.

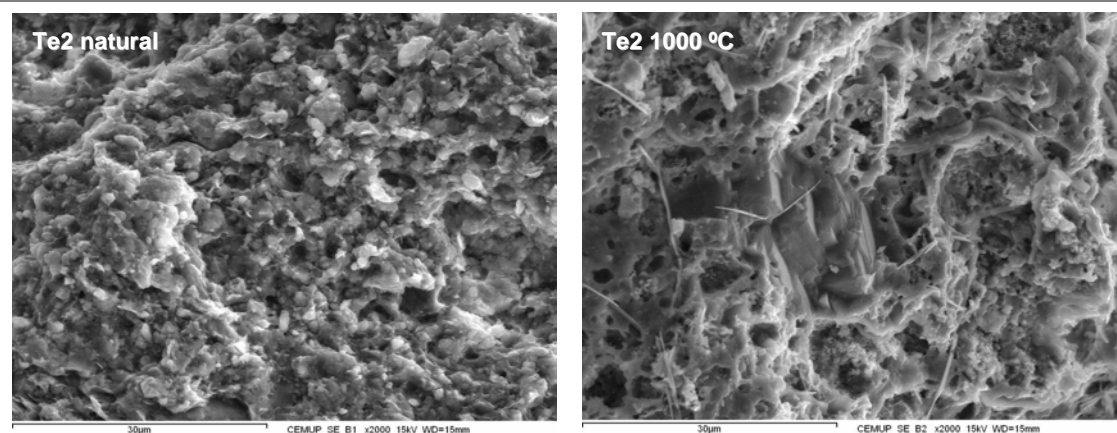


Fig. V.32 - Imagens de MEV em ES, obtidas numa superfície de fractura fresca da amostra Te2 natural e aquecida a 1000 °C.

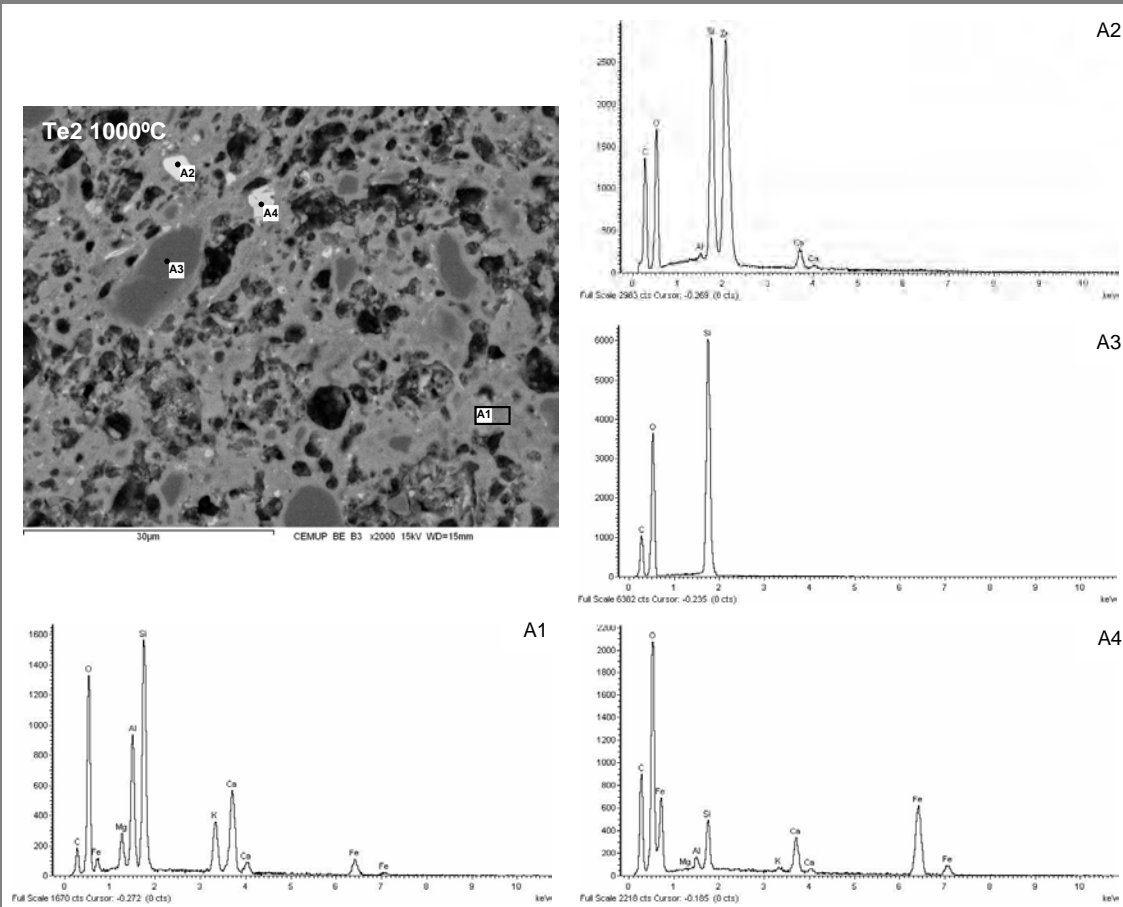


Fig. V.33 - Imagem de MEV em electrões retrodifundidos, da amostra Te2 aquecida a 1000 °C e os espectros de 4 microanálises: A1 - substância amorfa, A2 - zircão, A3 - quartzo e A4 - hematite.

Na Fig. V.33 são mostrados ainda outros aspectos da amostra Te2 aquecida a 1000 °C e após polimento. Observa-se para além da porosidade que o exemplar é essencialmente constituído por um material amorfo silicatado rico em elementos como Al, Ca, K, Mg e Fe (análise A1), a partir do qual cristalizam os novos minerais. Muitas vezes este material rodeia outro mais escuro que se verifica serem relíquias de quartzo (A3). Outros minerais observados englobam relíquias de zircão (A2), cuja presença não havia sido detectada por DRX, e hematite de neoformação (A4).

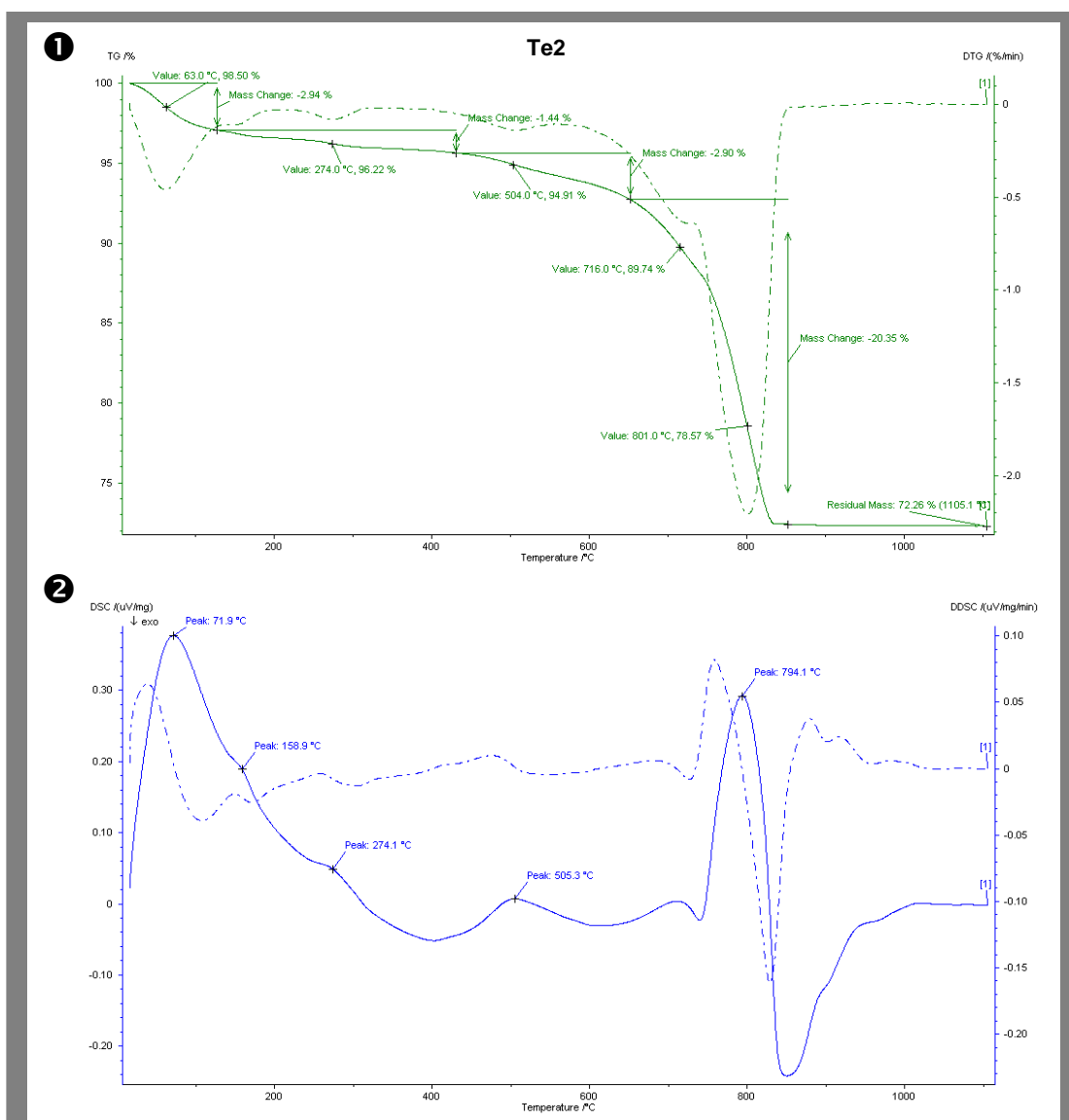


Fig. V.34 - Análise térmica da amostra Te2: ❶ Curva termogravimétrica (TG) e respectiva derivada (DTG); ❷ Curva calorimétrica diferencial de varrimento (DSC) e respectiva derivada (DDSC).

A análise térmica da amostra Te2 pode ser observada na Fig. V.34.

Inicia-se a perda de água adsorvida quase imediatamente depois do início do aquecimento e até uma temperatura aproximada de 100 °C. Esta perda de massa de 2.9 % produz um pico endotérmico a cerca de 70 °C.

A segunda perda de massa, de 1.4 %, observa-se entre 130 °C e 380 °C aproximadamente, produzindo dois picos endotérmicos. O primeiro, a 160 °C, foi interpretado como sendo o resultado da diminuição da água zeolítica, enquanto o segundo, a 270 °C, é atribuído à desidroxilação dos hidróxidos de ferro (goetite) que, embora em quantidades diminutas, estão presentes nesta amostra.

A desidroxilação dos minerais argilosos ocorre entre cerca de 460 °C e 680 °C, produzindo uma perda de massa de 2.9 % e um pico endotérmico a 510 °C.

A perda de massa mais acentuada acontece devido à decomposição da calcite e é superior a 20 %, sendo 27.6 % a perda de peso total desta amostra. A reacção endotérmica correspondente à transformação dos carbonatos é máxima a 790 °C, indicando a curva termogravimétrica um início da reacção a 740 °C e o fim a 830 °C aproximadamente.

A temperaturas superiores à decomposição da calcite observa-se várias irregularidades na curva, mas a ausência de picos bem definidos torna difícil definir temperaturas de reacção. Em todo o caso, a curva sugere a existência de dois picos exotérmicos, um a 910 °C e o outro a 980 °C aproximadamente, correspondentes à neoformação de vários minerais, como pode ser observado na Fig. V.29.

As transformações correspondentes à amostra Sg1 podem ser observadas na Fig. V.35 e Fig. V.36.

O único filossilicato presente na amostra é a ilite/mica que se encontra em percentagem bastante diminuída entre 600 °C e 800 °C, desaparecendo por completo a 900 °C. A anatase deixa de ser observada a 800 °C e a quantidade de calcite decresce bruscamente na passagem de 600 °C para 700 °C, para percentagens inferiores a 20 %, estando ausente a 900 °C.

Para os 3 minerais que sobram a maior temperatura, verifica-se que, nos exemplares aquecidos a 800 °C e a 1000 °C, parece existir um número de contagens anormalmente alto que contraria a tendência natural de diminuição das suas percentagens. Provavelmente esses exemplares ficaram ligeiramente mais espessos dando origem a um maior número de contagens. De qualquer forma, é a plagioclase que parece desaparecer primeiro, estando ausente a 1100 °C, enquanto o feldspato K e o quartzo ainda são observados a 1100 °C, embora venham, em geral, a diminuir progressivamente de concentração desde os 700 °C.

Dos minerais neoformados, a gellenite e a volastonite evidenciam um comportamento idêntico, aparecendo pela primeira vez a 800 °C, em quantidades inferiores a 20 %, aumentando ligeiramente a 900 °C, e adquirindo a máxima percentagem a 1000 °C e a 1100 °C. A larnite aparece a 800 °C, mantendo-se aproximadamente na mesma proporção a 900 °C e a 1000 °C, mas diminuindo de proporção a 1100 °C.

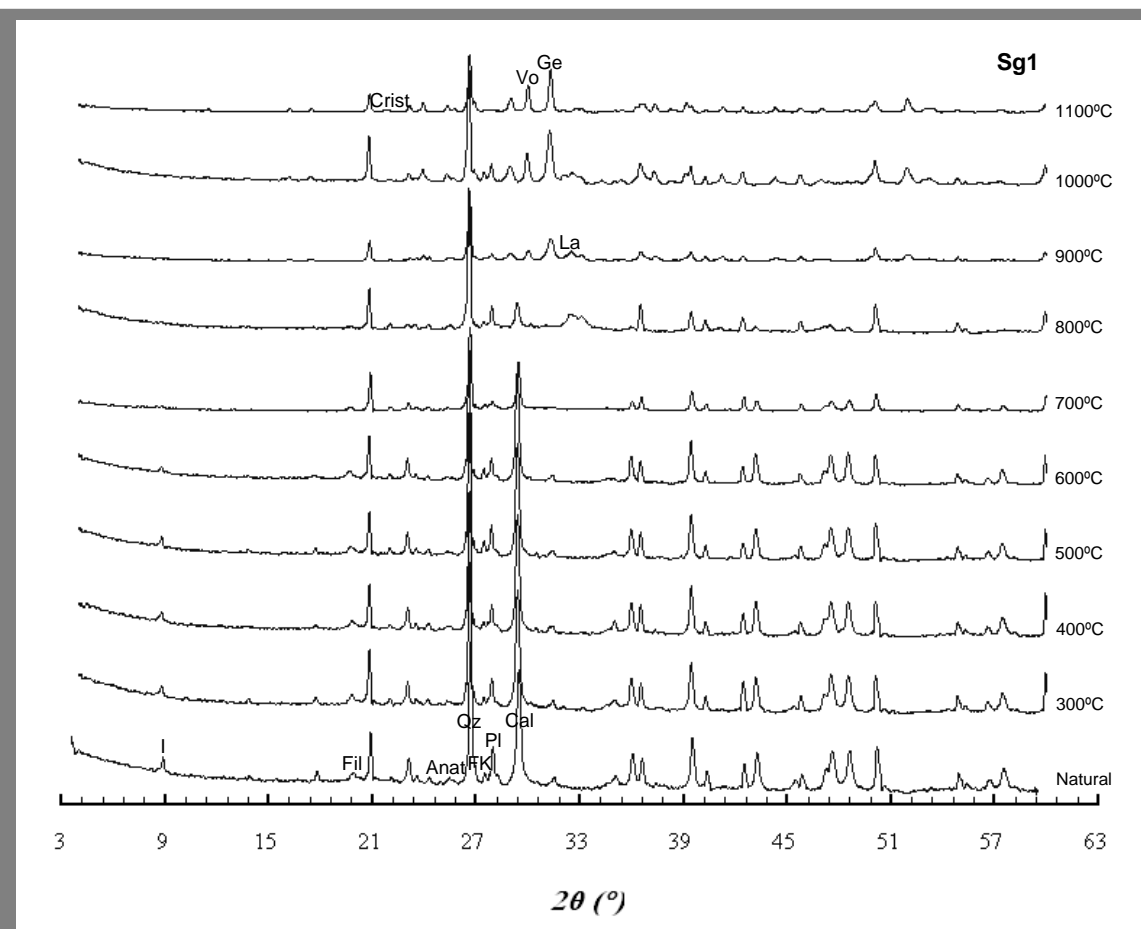


Fig. V.35 - DRX não orientado da amostra Sg1 não aquecida e cozida a temperaturas entre 300 a 1100 °C. Estão indicados os picos principais dos minerais originais e dos neoformados. Anat - anatase; Cal - calcite; Crist - cristobalite; Fil - filossilicatos; FK - feldspato K; Ge - gelenite; I - ilite; La - larnite; Pl - plagioclase; Qz - quartzo; Vo - volastonite.

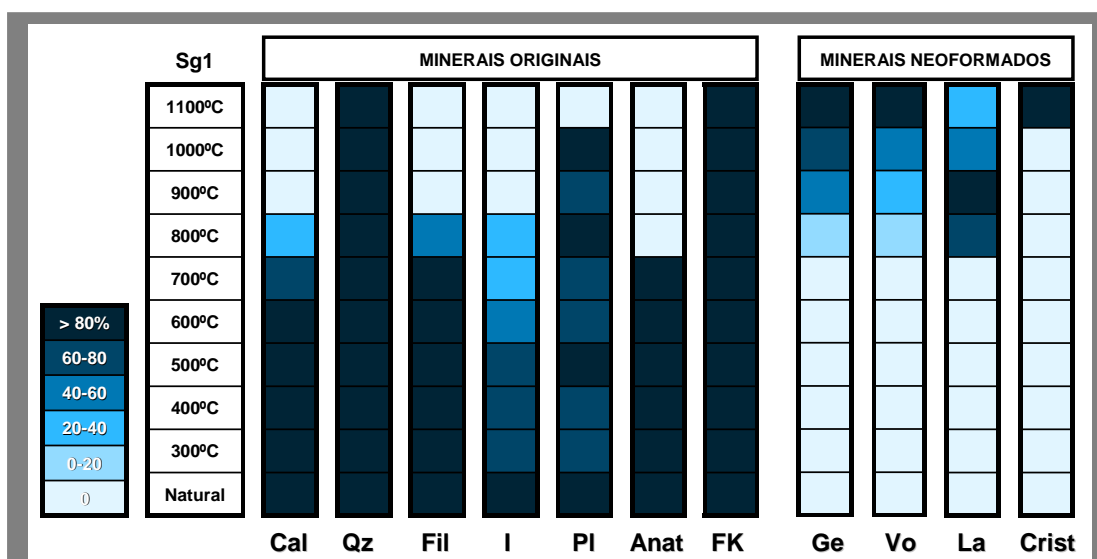


Fig. V.36 - Transformações mineralógicas da amostra Sg1 com aquecimento progressivo. (Legenda igual a Fig. V.35).

As transformações térmicas ocorridas na amostra Sg1 podem ser observadas na Fig. V.37, em ambas as curvas, termogravimétrica e calorimétrica diferencial de varrimento.

A primeira modificação observada diz respeito à perda da água adsorvida na superfície dos minerais que ocorre a temperaturas inferiores a 100 °C, sendo o máximo de entalpia observado a cerca de 80 °C. Esta reacção endotérmica produz uma perda de massa de 2 %.

Segue-se uma pequena diminuição de massa (0.9 %), a uma temperatura difícil de precisar, provavelmente correspondente à perda de água zeolítica.

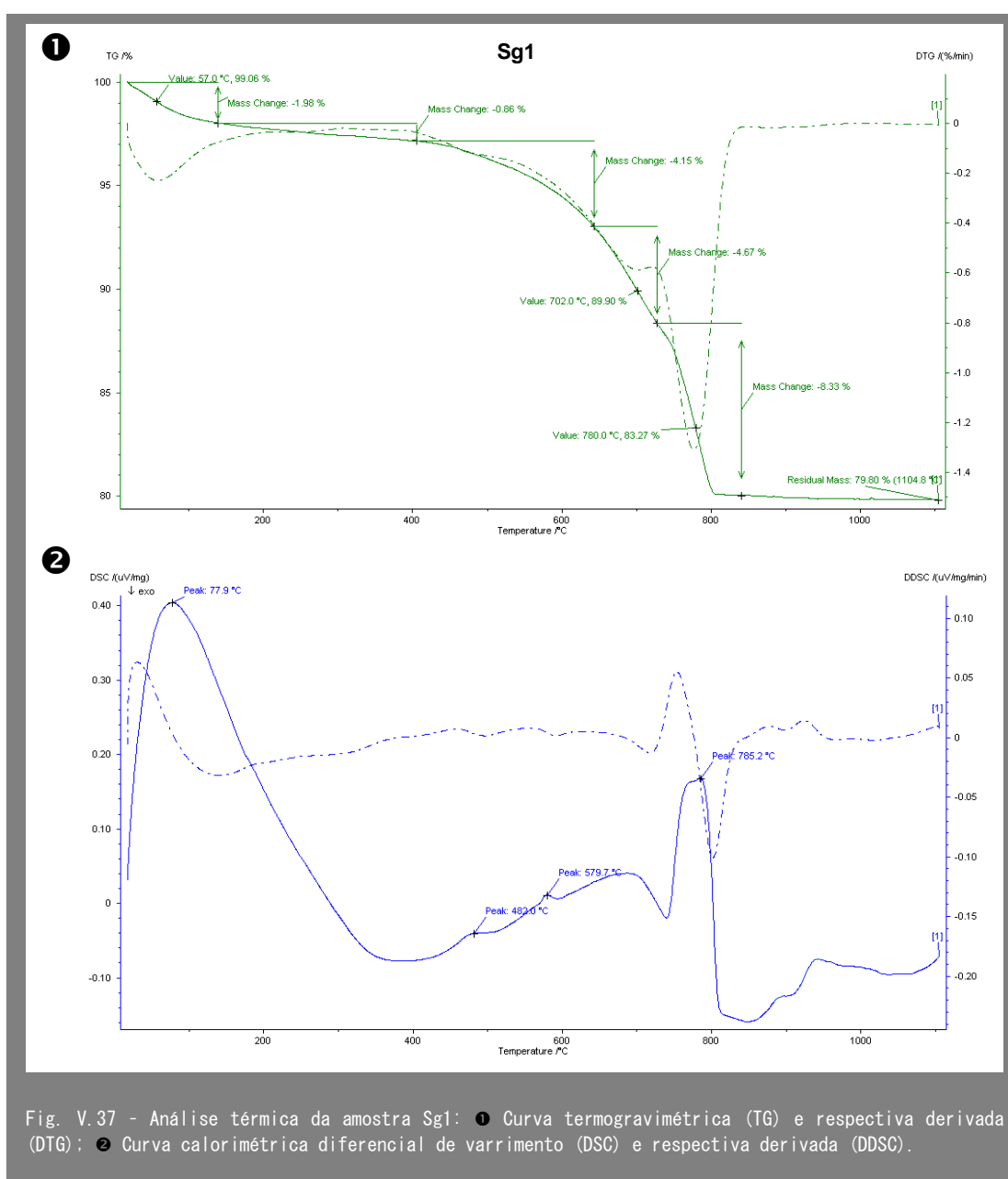


Fig. V.37 - Análise térmica da amostra Sg1: ❶ Curva termogravimétrica (TG) e respectiva derivada (DTG); ❷ Curva calorimétrica diferencial de varrimento (DSC) e respectiva derivada (DDSC).

A reacção que provoca perda da água estrutural dos minerais argilosos por desidroxilação inicia-se a 440 °C, produzindo dois picos endotérmicos a cerca de 480 °C e de 580 °C e uma perda de massa de 4.2 %. Esta amostra é formada pelos minerais argilosos ilite, caulinite e esmectite, pelo que os vários picos observados devem corresponder à desidroxilação dos grupos OH⁻ dos diferentes minerais. De acordo com Santos (1989) a ilite é o mineral que, em geral, tem o pico endotérmico mais baixo pelo que deverá corresponder ao primeiro referido a cerca de 480 °C, e a caulinite deve ser responsável pelo pico a 580 °C.

Em relação à esmectite, a perda de grupos OH⁻ estruturais ocorre a temperaturas distintas consoante a sua composição é rica ou pobre em Fe. O autor acima citado refere temperaturas de desidroxilação a 500–550 °C para as esmectites ricas em Fe, próximas dos 700 °C para as que não o têm, e ainda temperaturas intermédias para as de composição intermédia. Ambos os termogramas referentes à amostra Sg1 evidenciam uma reacção que se inicia a 650 °C e se prolonga até 730 °C, com pico endotérmico a 700 °C que deverá, então, corresponder à desidroxilação das esmectites, sugerindo tratar-se de esmectites pobres em ferro. Esta reacção conduz a perdas de massa de 4.7 %.

A reacção endotérmica que conduz a maior perda de massa (8.3 %) é a da decomposição da calcite que se inicia próximo de 750 °C e finaliza a 800 °C, atingindo o máximo de entalpia a 790 °C, aproximadamente.

A perda total de massa nesta amostra é de 20 %.

Acima dos 800 °C começam a ser observadas certas irregularidades na curva DSC que evidenciam variações na capacidade calorífica, sendo, contudo, difícil apontar temperaturas de nucleação de novas fases. Contudo, parece poder apontar-se para um pico exotérmico a cerca de 850 °C e outro aproximadamente a 910 °C, ambos correspondentes à nucleação de novas fases minerais.

V.1.2.1.6 CRETÁCICO

A mineralogia das unidades detríticas do Cretácico é bastante semelhante pelo que apenas foram seleccionadas duas amostras provenientes de um importante barreiro activo (Vales nº5) situado no Algarve Central, na Formação de Sobral.

A amostra Va2, amarelada, representa o aspecto mais típico destas unidades cretácicas, embora seja possível encontrar acentuadas variações de cor locais. Esta amostra representa aproximadamente a composição mineralógica média que foi estabelecida para o conjunto das duas unidades detríticas, de Sobral e de fácies *wealdien*. Caracteriza-se por maiores proporções de quartzo relativamente aos filossilicatos e contém goetite, feldspatos e óxidos de Ti como acessórios principais.

A amostra Va4 também foi seleccionada porque apresenta características redutoras que são relativamente frequentes nesta unidade. Caracteriza-se por uma cor cinzenta clara, muito rica em restos carbonosos e com alguma pirite como acessório. Contém

ligeiramente maior proporção de filossilicatos do que de quartzo e de outros acessórios incluindo os feldspatos e a anatase.

O comportamento da amostra Va2, face ao acréscimo da temperatura de aquecimento, pode ser observado na Fig. V.38 e Fig. V.39. Como esta amostra não possui carbonatos na sua constituição, procedeu-se ao seu aquecimento e à correspondente análise mineralógica até 1200 °C porque a formação de novas fases ocorre mais tardiamente.

A goetite constitui um mineral acessório abundante nesta amostra relativamente às outras analisadas e observa-se que, embora diminua grandemente com o início do aquecimento a 300 °C, ainda pode ser detectada de forma relativamente abundante a esta temperatura.

A segunda transformação diz respeito à diminuição da caulinite a 500 °C e o seu desaparecimento a 600 °C. A ilite/mica denota uma diminuição progressiva por várias temperaturas de aquecimento (de 600 °C a 900 °C) deixando de se observar a 100 °C. No entanto, o pico geral dos filossilicatos mantém-se aproximadamente na mesma percentagem até 900 °C desaparecendo por completo no DRX a 1000 °C.

Em relação aos feldspatos observa-se primeiro o desaparecimento da plagioclase (a 1000 °C) e só depois do feldspato K a 1200 °C. A anatase também só desaparece aos 1200 °C.

O quartzo é o único constituinte original da amostra que persiste à mais alta temperatura considerada neste estudo.

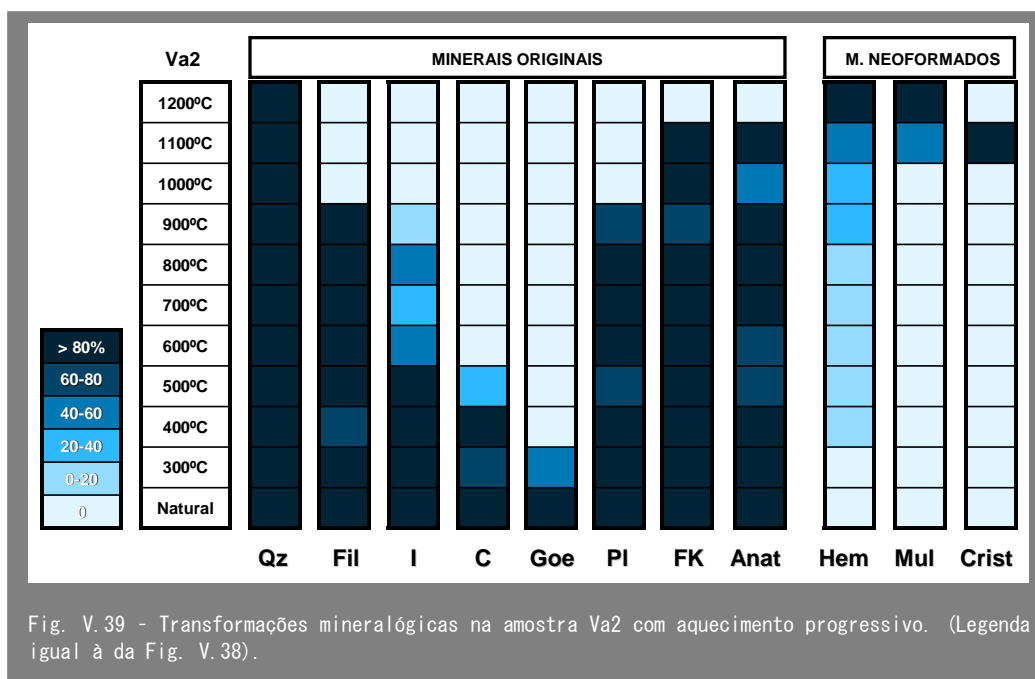
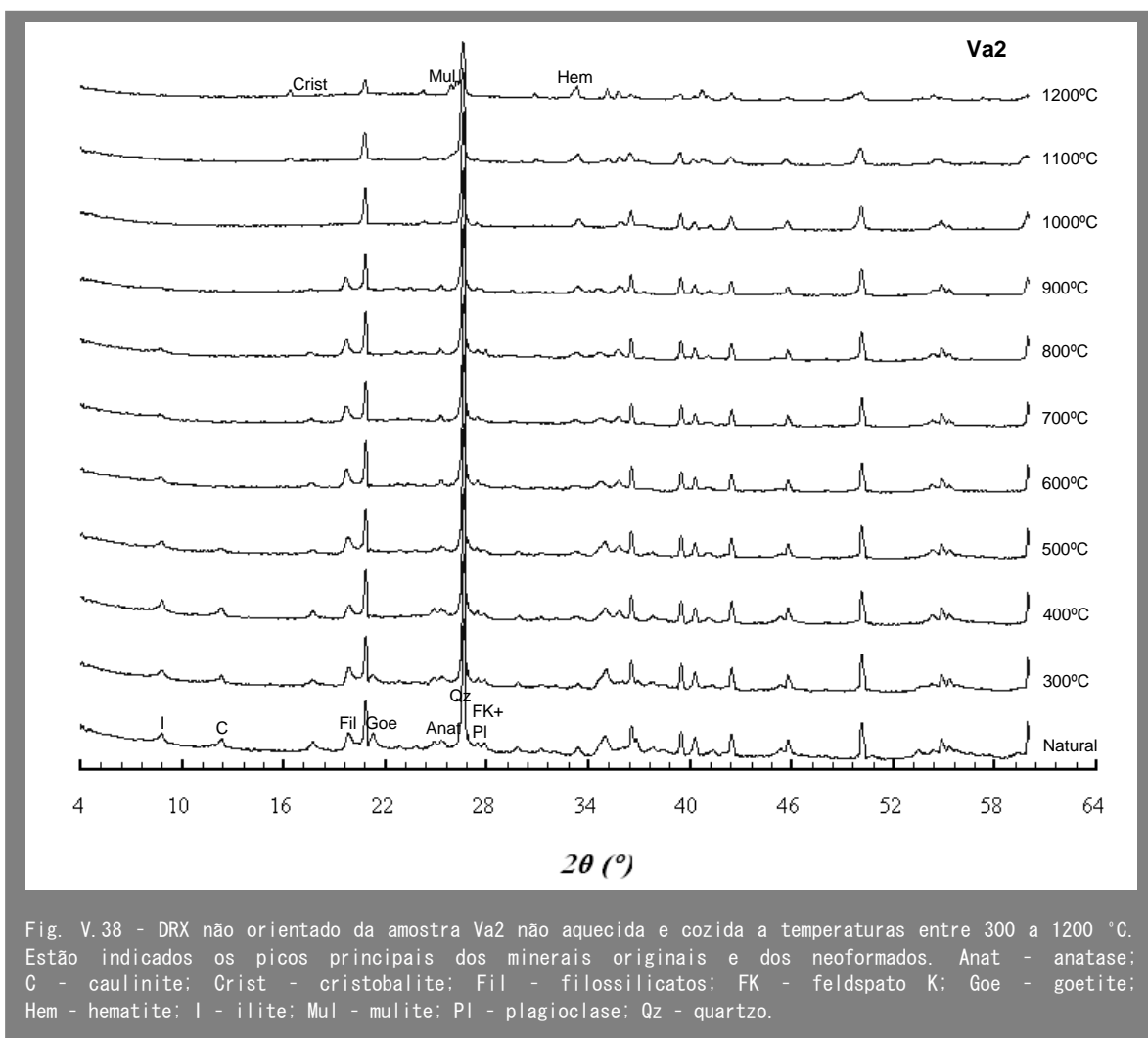
Entre os minerais neoformados a hematite é o primeiro a surgir. No entanto, entre 400 e 800 °C a hematite é pouco cristalina e ocorre em percentagens inferiores a 20 %. Depois, aumenta progressivamente até 1200 °C, altura em que adquire a abundância máxima.

A mulite é detectada a 1100 °C, mas é bastante mais abundante a 1200 °C. A 1100 °C observa-se um pico a 4.05 Å que sugere a presença vestigial de cristobalite.

Na Fig. V.41 mostra-se a curva difractométrica (medida durante várias horas para diminuição do fundo) da amostra Va2 aquecida a 1200 °C com a identificação dos picos de todos os minerais presentes (quartzo, mulite, hematite e feldspato K). Esta curva permite constatar que o feldspato K ainda ocorre vestigialmente a 1200 °C, ao contrário do sugerido pela análise do DRX a 1200 °C efectuado durante uma hora apenas.

Esta figura permite ainda verificar a presença de elevada quantidade de sílica amorfa, dada pelo empolamento do fundo na região de 20 °2θ.

O comportamento térmico da amostra Va2 durante a cozedura pode ser observado nos termogramas da Fig. V.41, cujas principais características serão descritas em seguida.



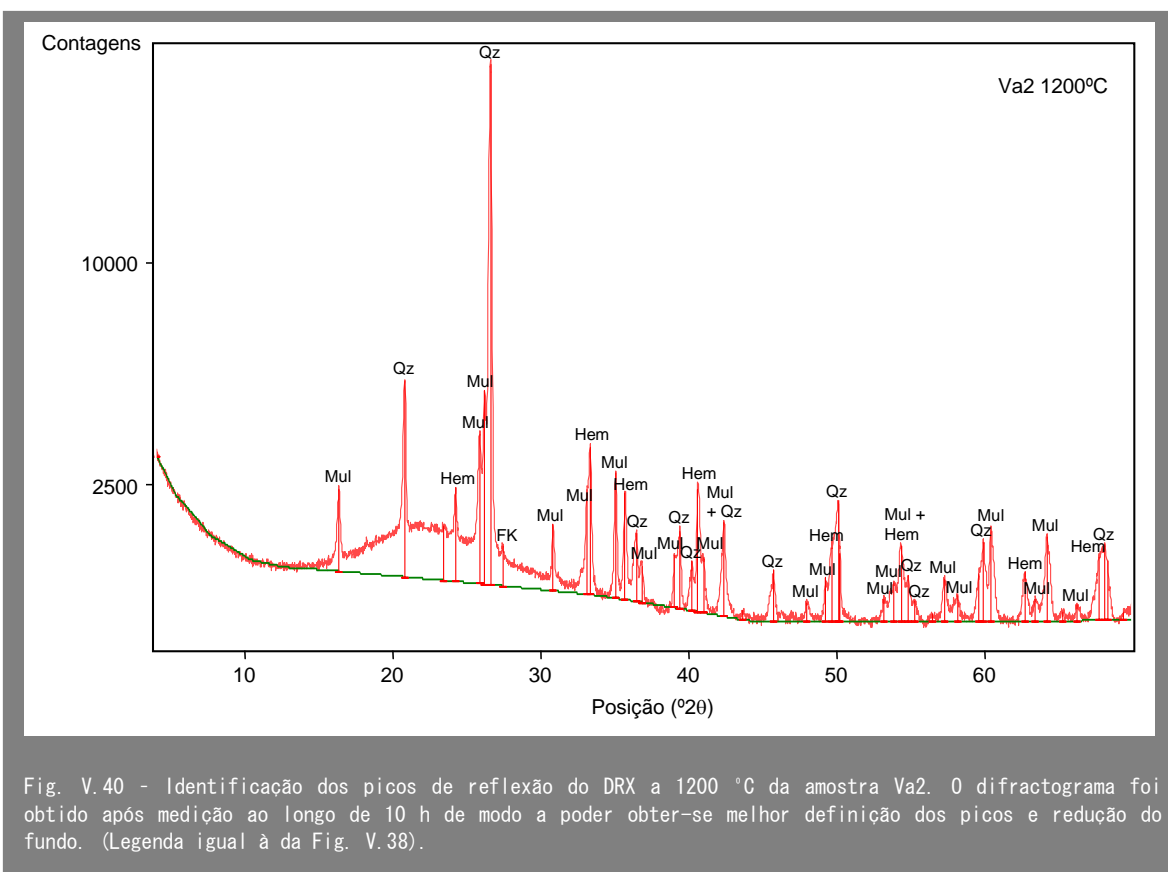


Fig. V.40 - Identificação dos picos de reflexão do DRX a 1200 °C da amostra Va2. O difractograma foi obtido após medição ao longo de 10 h de modo a poder obter-se melhor definição dos picos e redução do fundo. (Legenda igual à da Fig. V.38).

A perda de massa inicial (2.5 %) ocorre até à temperatura de 90 °C, com pico endotérmico a cerca de 50 °C e corresponde à perda de água relacionada com a que o material tem adsorvida.

Entre cerca de 280 °C e 340 °C, com considerável pico endotérmico a 320 °C, ocorre uma reacção atribuída à desidroxilação da goetite, um importante mineral acessório presente nesta amostra. O colapso da estrutura da goetite origina uma perda de massa de 1 %.

A última e mais importante perda de massa (3.8 %) inicia-se a 450 °C e origina vários picos endotérmicos correspondentes à desidroxilação dos vários minerais argilosos.

A perda total de massa da amostra Va2 é de 7.3 %.

Embora na curva DSC não se observe picos bem definidos acima dos 800 °C, a segunda derivada sugere a presença de um pico exotérmico a cerca de 980 °C, que representa, provavelmente, a nucleação da mulite.

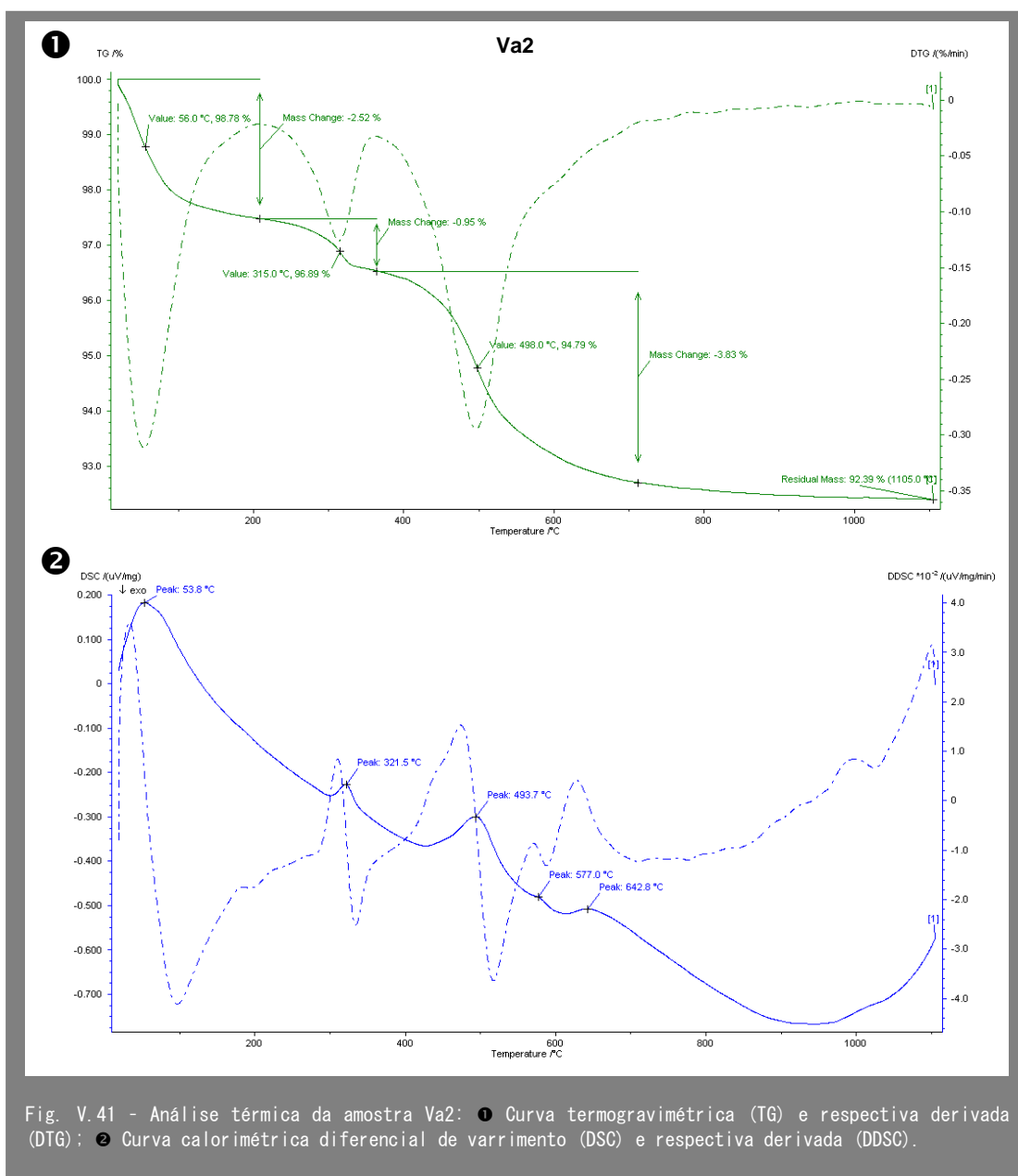
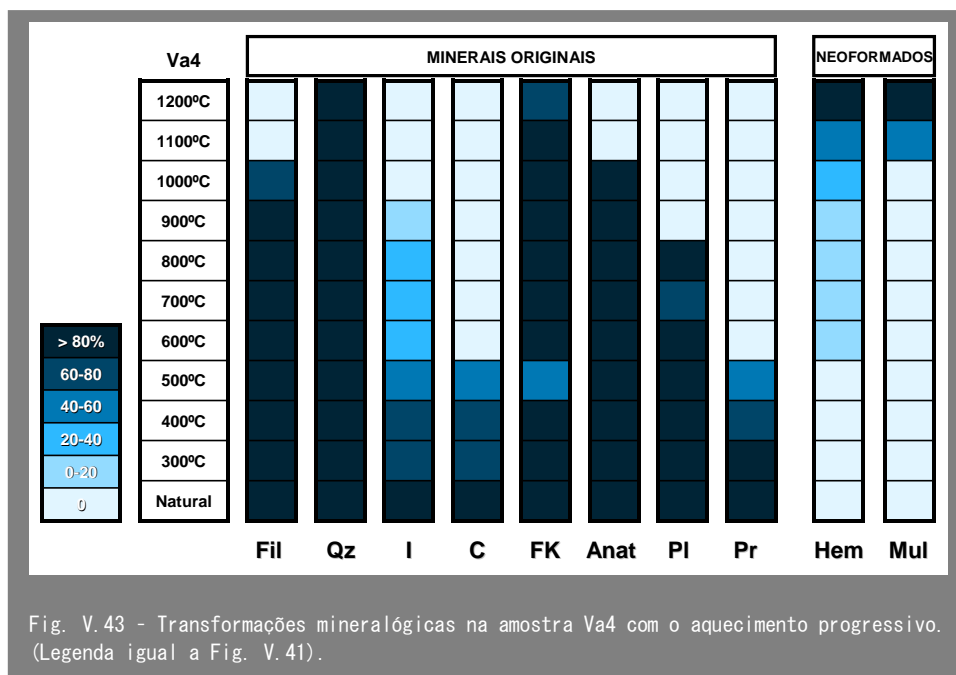
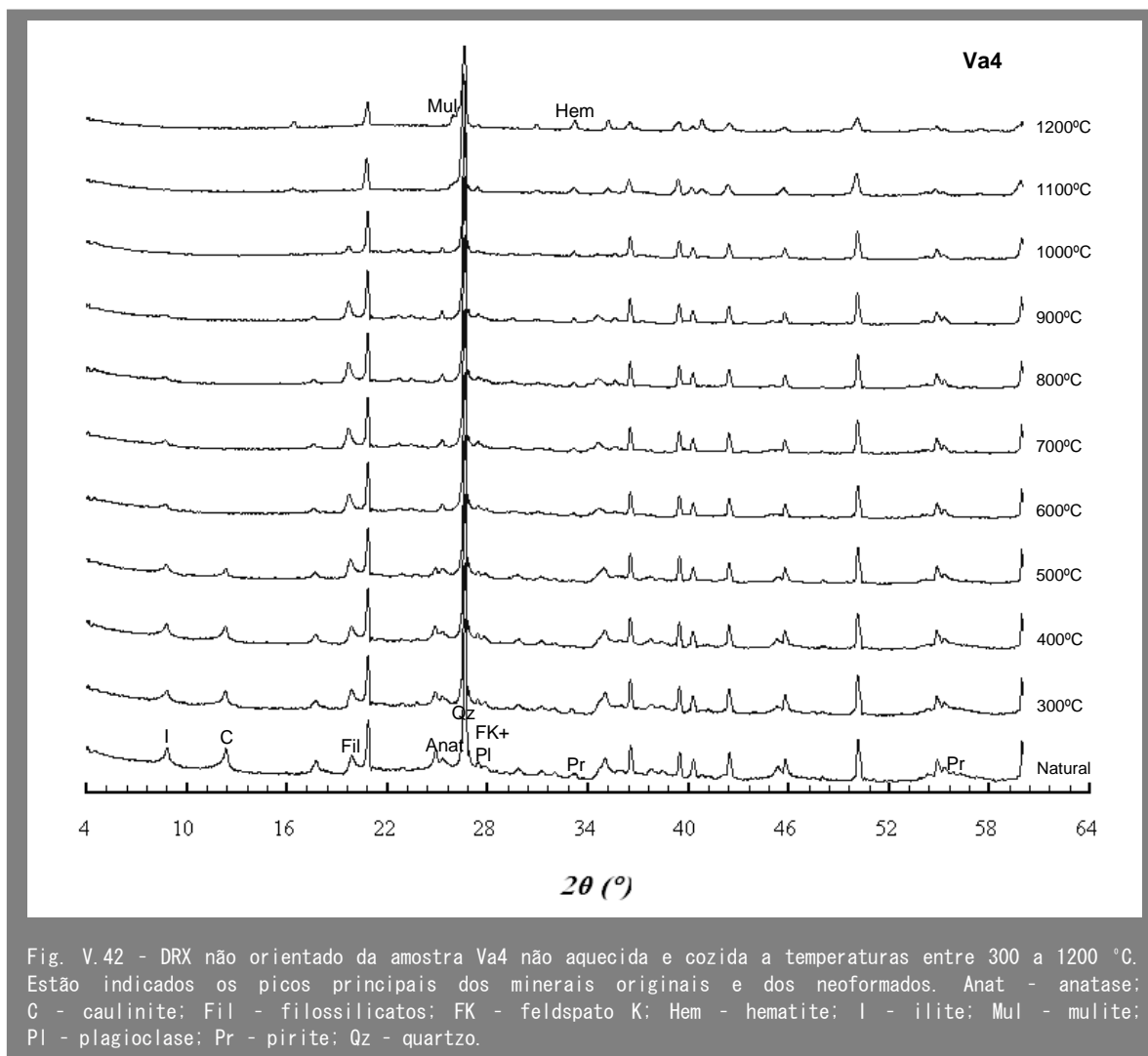


Fig. V.41 - Análise térmica da amostra Va2: ❶ Curva termogravimétrica (TG) e respectiva derivada (DTG); ❷ Curva calorimétrica diferencial de varrimento (DSC) e respectiva derivada (DDSC).

As transformações mineralógicas referentes à amostra Va4 podem ser observadas nas Fig. V.42 e V.43.

A pirite é um mineral quase vestigial nesta amostra razão por que é difícil perceber o seu comportamento com o aquecimento. No entanto, o que se observou foi o decréscimo do pico principal (2.71 Å) logo a 400 °C e mais acentuado a 500 °C, desaparecendo a 600 °C.



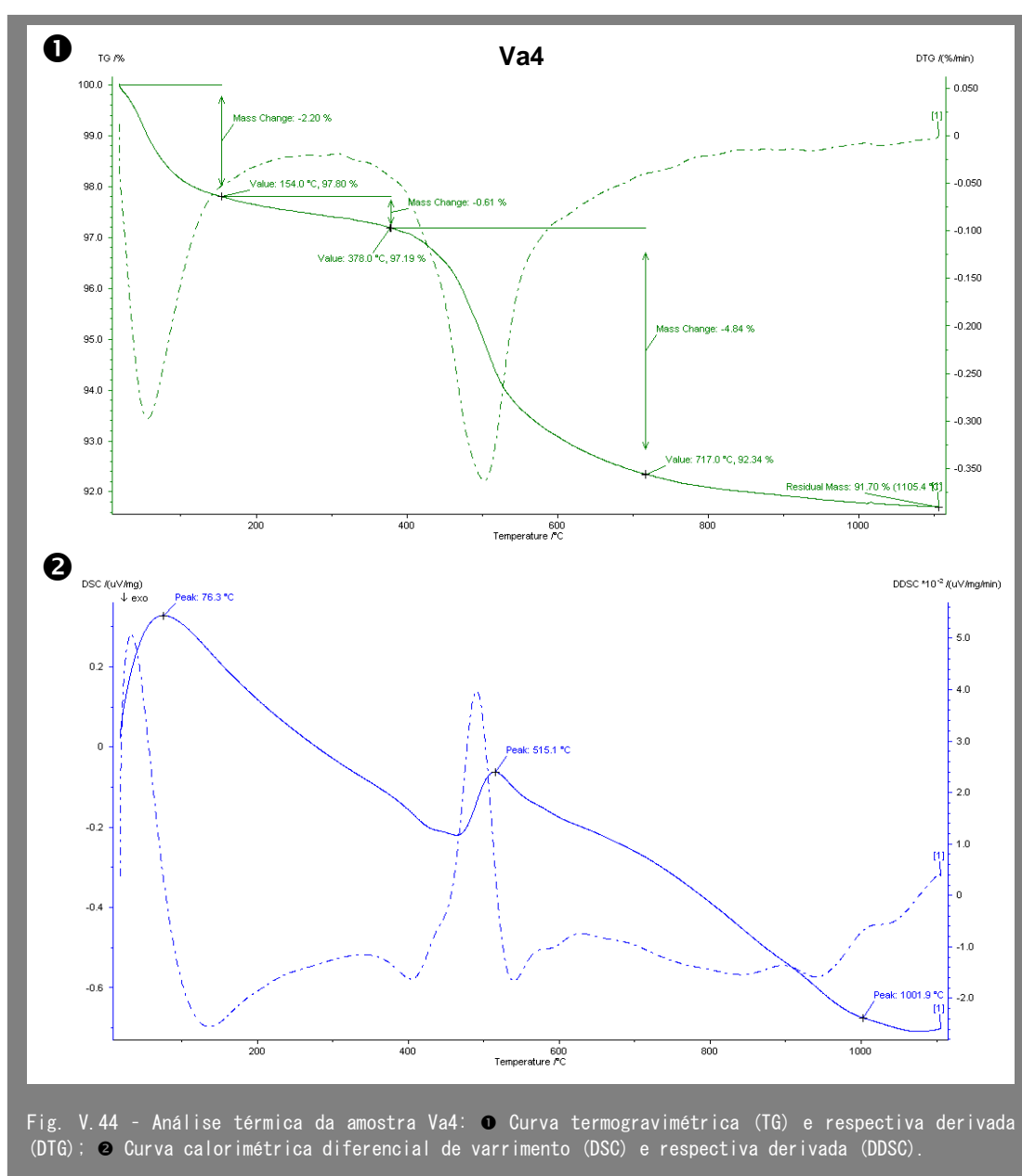
A caulinite diminui progressivamente, acabando por desaparecer a 600 °C. Embora o pico da ilite/mica registre um decréscimo progressivo até desaparecer a 1000 °C, o que representa os filossilicatos na globalidade só deixa de ser detectável a 1100 °C.

A plagioclase desaparece a 900 °C e a anatase a 1100 °C.

O quartzo e o feldspato K são os únicos minerais originais que ainda permanecem na amostra a 1200 °C.

A hematite forma-se assim que a pirite se decompõe crescendo progressivamente em percentagem desde os 600 °C até aos 1200 °C, quando atinge o seu valor máximo.

O último constituinte a aparecer é a mulite que surge a 1100 °C, mas é mais significativa a 1200 °C.



A análise térmica de Va4 (Fig. V.44) revela uma perda inicial de massa de 2.2 % que se deve à perda da água que se encontra adsorvida, verificando-se uma maior entalpia da reacção a cerca de 80 °C. A temperatura ligeiramente superior verifica-se uma pequena perda de massa (0.6 %) que parece corresponder à perda de água zeolítica.

Novo pico endotérmico é observado a 520 °C aproximadamente, numa reacção que ocorre entre 440 °C e 590 °C. Esse pico corresponde à perda de água estrutural dos minerais argilosos, originando uma diminuição de massa de 4.4 %. A perda de massa total associada a esta amostra é de 7.6 %.

A cerca de 1000 °C parece haver evidências da ocorrência de uma reacção exotérmica, provavelmente associada à nucleação da mulite.

V. 1. 2. 1. 7 NEOGÉNICO

Do Neogénico foram analisadas duas amostras, uma proveniente dos terrenos pliocénicos de Aljezur e outra da região central da Bacia Algarvia, da unidade de cascalheiras e terraços do Holocénico. Ambas foram recolhidas em barreiros. São amostras essencialmente constituídas por quartzo e filossilicatos em proporções semelhantes. Como acessórios contêm goetite, plagioclase, feldspato K, anatase e rútilo. A principal diferença entre ambas diz respeito à importância dos minerais acessórios. Enquanto na Ba3 a quantidade de acessórios é inferior a 10 %, na amostra PA2 ronda os 20 %.

Analisando os termogramas da Fig. V.47 verifica-se que a primeira transformação é motivada por uma reacção endotérmica com máximo a cerca de 70 °C que resulta da eliminação da água absorvida e adsorvida nos minerais argilosos levando a uma perda de peso de 2.1 %.

A desidroxilação da goetite ocorre por uma reacção endotérmica que se desenvolve entre 270 °C e 340 °C aproximadamente, com um valor máximo de entalpia a 310 °C. À desidroxilação da goetite está associada uma perda de massa de 1.2 %.

A desidroxilação dos minerais argilosos (ilite e caulinite) desenvolve-se entre cerca de 460 °C e 580 °C, estando expressa por dois picos endotérmicos (510 °C e 580 °C aproximadamente) e conduzindo a perdas de massa na ordem dos 4.3 %.

Embora a curva DSC não permita identificar picos correspondentes à nucleação de novas fases, a curva da derivada sugere dois episódios exotérmicos, um a cerca de 940 °C e outro próximo de 1000 °C. O primeiro corresponde provavelmente à formação de uma fase do tipo espinela (γ - Al_2O_3) que resulta essencialmente da libertação de Al_2O_3 da caulinite, embora este mineral não tenha sido observado nos difractogramas uma vez que a sua identificação é dificultada pela sobreposição com o pico 1.98 Å do quartzo. O pico observado a mais alta temperatura deverá corresponder à nucleação da mulite, um mineral que foi observado nos difractogramas das amostras aquecidas entre 1000 °C e 1200 °C.

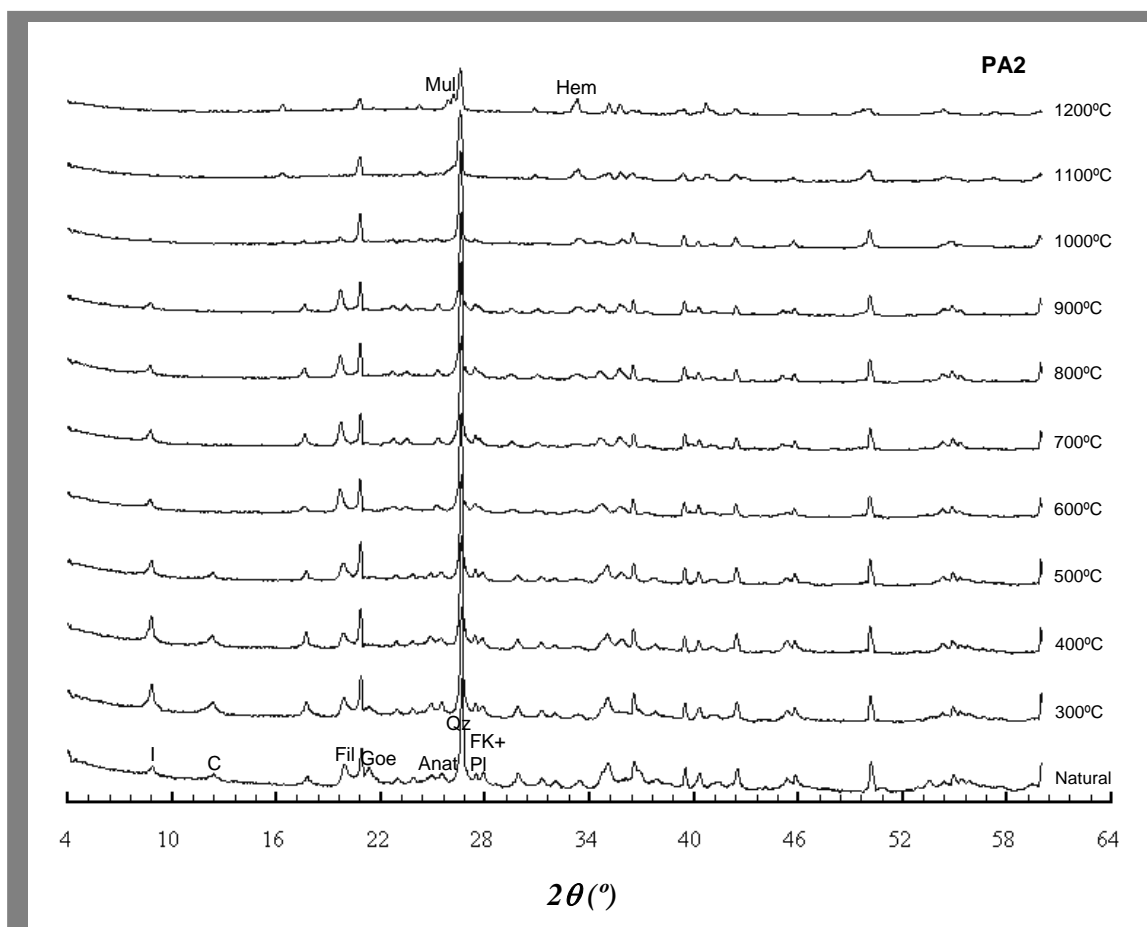


Fig. V.45 - DRX não orientado da amostra PA2 não aquecida e cozida a temperaturas entre 300 a 1200 °C. Estão indicados os picos principais dos minerais originais e dos neoformados. Anat - anatase; C - caulinite; Fil - filossilicatos; FK - feldspato K; Goe - goetite; Hem - hematite; I - ilite; Mul - mullite; Pl - plagioclase; Qz - quartzo.

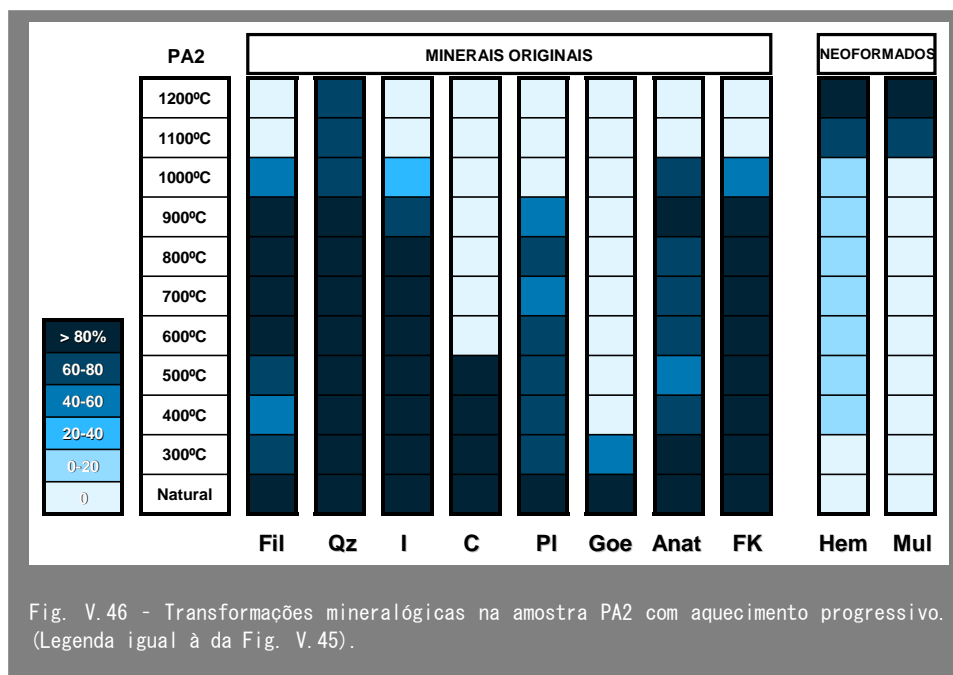


Fig. V.46 - Transformações mineralógicas na amostra PA2 com aquecimento progressivo. (Legenda igual à da Fig. V.45).

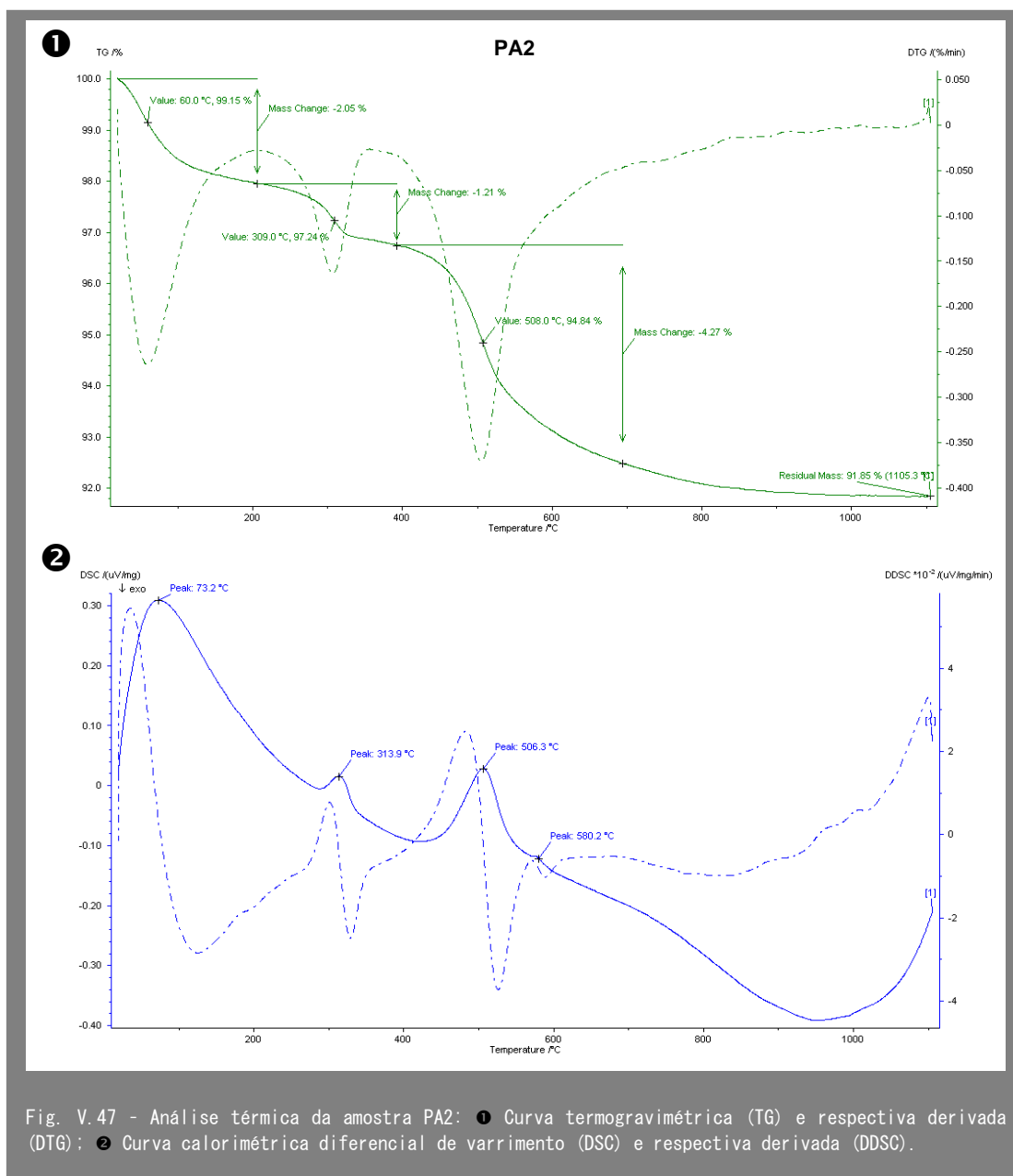


Fig. V.47 - Análise térmica da amostra PA2: ❶ Curva termogravimétrica (TG) e respectiva derivada (DTG); ❷ Curva calorimétrica diferencial de varrimento (DSC) e respectiva derivada (DDSC).

Na amostra PA2 (Fig. V.45 e Fig. V.46) observa-se a diminuição da goetite com o início do aquecimento, apenas se tornando ausente no DRX a 400 °C.

A caulinite desaparece a 600 °C e a ilite/mica só a 1100 °C, começando a diminuir em quantidade a partir de 900 °C. O pico correspondente aos filossilicatos é menos intenso a 1000 °C mas também só desaparece a 1100 °C.

A plagioclase deixa de ser detectável a 1000 °C, enquanto o feldspato K e a anatase desaparecem a 1100 °C. Finalmente o quartzo é o único mineral original presente a 1200 °C, embora ocorra em menor percentagem a partir dos 1000 °C.

Em relação aos minerais neoformados a hematite aparece (a 400 °C) em quantidades vestigiais e com forma pouco cristalina, logo a seguir ao desaparecimento da goetite, aumentando grandemente a 1100 °C e sendo máxima a 1200 °C.

A mulite aparece a 1000 °C e aumenta gradualmente em abundância até 1200 °C.

Analisando os termogramas da Fig. V.47 verifica-se que a primeira transformação é motivada por uma reacção endotérmica com máximo a cerca de 70 °C que resulta da eliminação da água absorvida e adsorvida nos minerais argilosos levando a uma perda de peso de 2.1 %.

A desidroxilação da goetite é motivada por uma reacção endotérmica que se desenvolve entre 270 °C e 340 °C, aproximadamente, com um valor máximo de entalpia a 310 °C. À desidroxilação da goetite está associada uma perda de massa de 1.2 %.

A desidroxilação dos minerais argilosos (ilite e caulinite) desenvolve-se entre cerca de 460 °C e 580 °C, estando expressa por dois picos endotérmicos (510 °C e 580 °C, aproximadamente) e conduzindo a perdas de massa na ordem dos 4.3 %.

Embora a curva DSC não permita identificar picos correspondentes à nucleação de novas fases, a curva da derivada sugere dois episódios exotérmicos, um a cerca de 940 °C e outro próximo dos 1000 °C. O primeiro corresponde provavelmente à formação de uma fase do tipo espinela (γ -Al₂O₃) que resulta essencialmente da libertação de Al₂O₃ da caulinite, embora este mineral não tenha sido observado nos difractogramas porque a sua identificação é dificultada pela sobreposição com o pico 1.98 Å do quartzo. O pico observado a mais alta temperatura deverá corresponder à nucleação da mulite, um mineral que foi observado nos difractogramas das amostras aquecidas entre 1000 °C e 1200 °C.

As transformações correspondentes à amostras Ba3 podem ser observadas na Fig. V.48 e Fig. V.49.

A goetite é escassa na amostra original e não se observa vestígios da sua presença a 300 °C.

Ambos os minerais argilosos, caulinite e ilite, começam a diminuir aos 500 °C mas a caulinite desaparece logo aos 600 °C, enquanto a ilite/mica diminui progressivamente até aos 900 °C e estando ausente a 1000 °C. Porém, o pico dos filossilicatos só desaparece completamente aos 1100 °C, o que sugere a presença de mica ainda a 1000 °C.

Mais uma vez a plagioclase desaparece antes do feldspato K, verificando-se as suas ausências respectivamente a 1000 °C e a 1200 °C. A anatase deixa de estar presente nos difractogramas a 1100 °C. O quartzo aparece em toda a gama de temperaturas estudadas mas denota alguma diminuição a 1100 °C e, mais ainda, a 1200 °C.

Os minerais neoformados são a hematite e a mulite, ocorrendo principalmente a 1100 °C e 1200 °C. No caso da mulite só se verifica a essas duas temperaturas, enquanto a hematite aparece inicialmente a 300 °C, mantém-se muito mal cristalizada até aos 700 °C e aumenta progressivamente a temperaturas superiores.

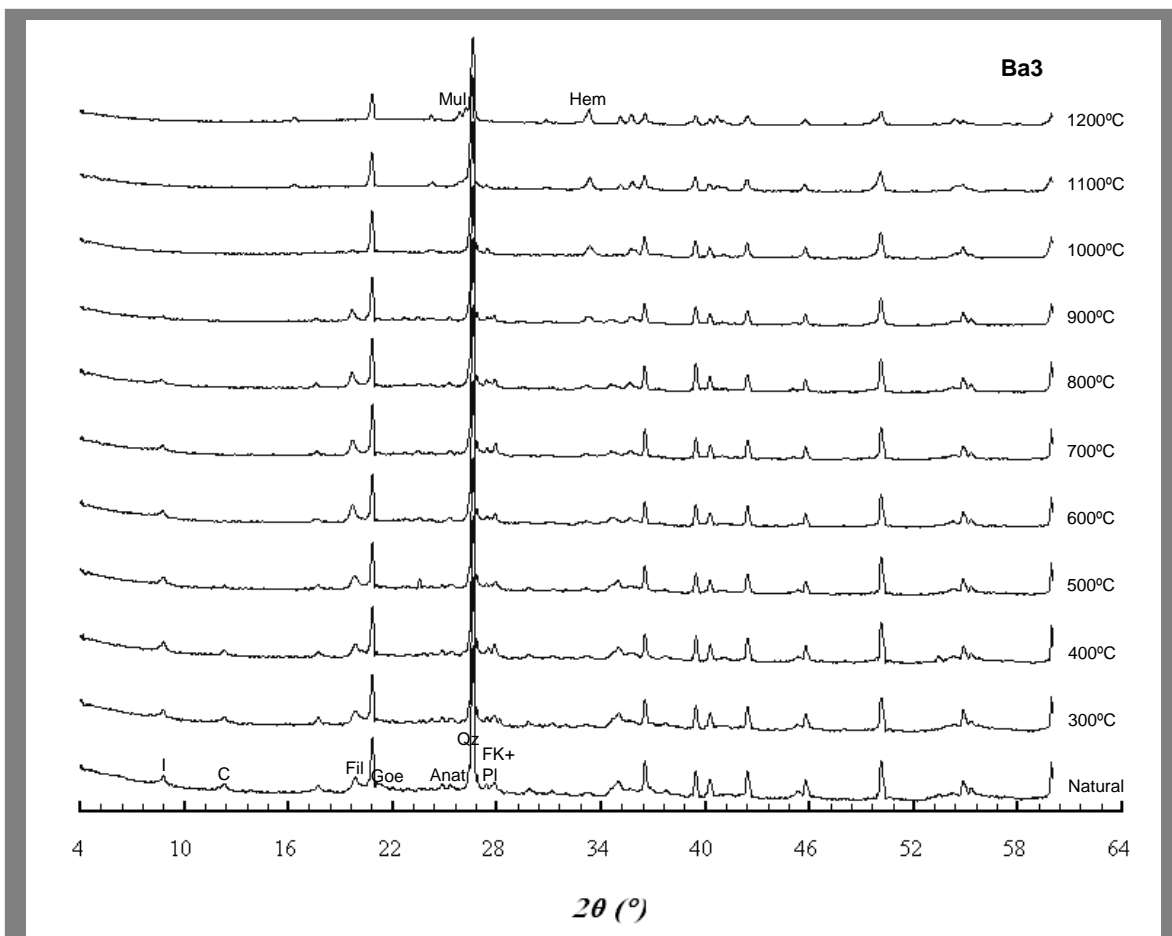


Fig. V.48 - DRX não orientado da amostra Ba3 não aquecida e cozida a temperaturas entre 300 a 1200 °C. Estão indicados os picos principais dos minerais originais e dos neoformados. Anat - anatase; C - caulinite; Fil - filossilicato; FK - feldspato K; Goe - goetite; Hem - hematite; I - ilite; Mul - mulite; PI - plagioclase; Qz - quartzo.

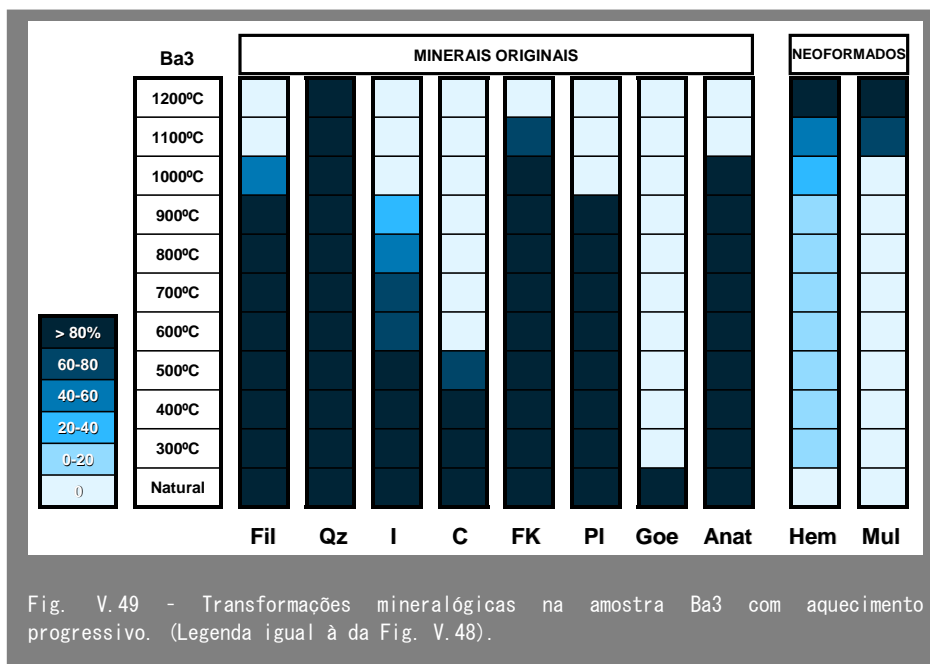
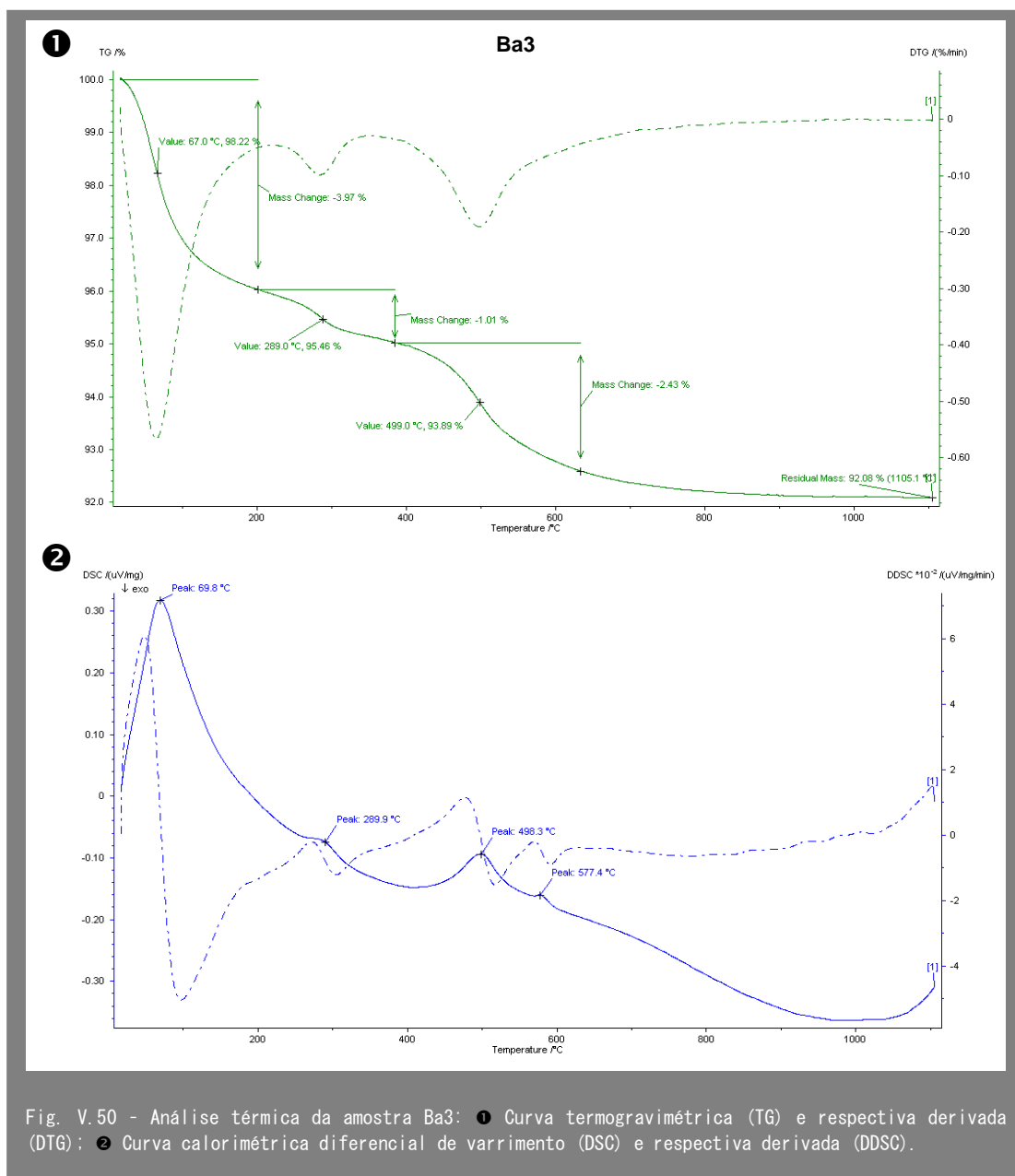


Fig. V.49 - Transformações mineralógicas na amostra Ba3 com aquecimento progressivo. (Legenda igual à da Fig. V.48).



Os termogramas da Fig. V.50 mostram uma importante perda de massa (4 %) associada à eliminação de água higroscópica até à temperatura de 105 °C, verificando-se o máximo da reacção à temperatura de 70 °C.

A desidroxilação dos hidróxidos de ferro inicia-se a cerca de 240 °C e termina a cerca de 330 °C, sendo o valor máximo de entalpia atingido a 290 °C. A perda de massa correspondente a este processo é de 1 %.

A desidroxilação dos minerais argilosos verifica-se entre 440 °C e 590 °C aproximadamente, observando-se nesse intervalo dois picos endotérmicos, um a cerca de 500 °C, provavelmente devido à presença de ilite, e outro, a cerca de 580 °C, à de

caulinite. A perda de água estrutural dos minerais argilosos conduz a uma perda de massa de 2.4 %.

A perda total de massa da amostra Ba3 é de 7.4 %.

Embora a presença de mulite tenha sido observada nos difractogramas resultantes de aquecimento a 1100 °C e a 1200 °C, a curva DSC não permite clarificar a sua temperatura de nucleação. No entanto, a curva da derivada apresenta algumas oscilações entre os 900 °C e os 1000 °C.

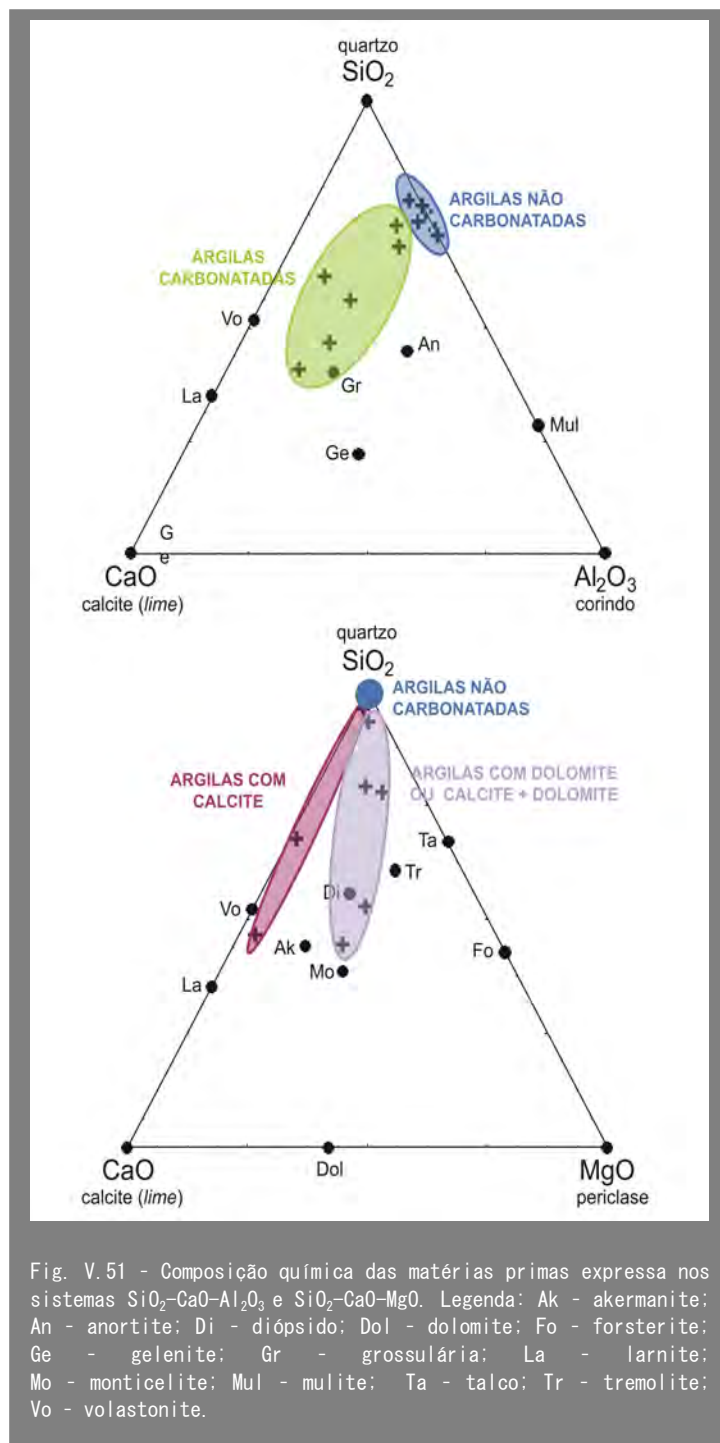
V. 1. 2. 2 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Na secção V.1.2.1 os resultados das transformações mineralógicas motivadas pelo aquecimento das argilas e materiais argilosos foram apresentados de acordo com a sua idade, seguindo a linha de apresentação usada anteriormente. No entanto, o principal factor que contribui para a formação de determinadas fases de alta temperatura, quando outros factores são mantidos constantes, é a associação de minerais que compõem o material original. Como foram encontradas as mesmas associações de novos minerais em amostras de diferentes idades, a síntese e a discussão dos resultados apresentada em seguida será feita de acordo com semelhanças verificadas na composição mineralógica inicial e, consequentemente, na mineralogia de neoformação.

A primeira característica observada e que tem vindo a ser referida por numerosos autores respeita ao facto de o tipo e a variedade dos minerais neoformados e a temperatura em que iniciam a sua cristalização serem muito distintos, conforme as matérias primas possuem ou não carbonatos (Peters & Iberg, 1978; Duminoco *et al.*, 1998; Riccardi *et al.*, 1999; Cultrone *et al.*, 2001; Jordán *et al.*, 2001; Traoré *et al.*, 2003).

Verificou-se igualmente que o tipo de carbonatos presente, conforme sejam ricos em CaO (calcite) ou em CaO + MgO (dolomite), tem enorme influência na composição dos minerais neoformados, como pode ser observado na Fig. V.51. Nos dois diagramas triangulares dos sistemas $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ estão representadas as composições químicas de possíveis minerais formados a elevada temperatura, bem como a projecção das composições originais das amostras analisadas.

No sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ observa-se que todas as argilas não carbonatadas se projectam na linha $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo que apenas podem originar novas fases compostas por Si e Al, nomeadamente a mulite. A presença de Ca nas amostras carbonatadas possibilita a formação de fases de alta temperatura de composição mais variada, como gelenite, anortite, grossulária, volastonite, larnite, etc.



No sistema SiO_2 - CaO - MgO verifica-se que as amostras carbonatadas definem dois grupos, o primeiro formado pelas que contêm apenas calcite e o segundo constituído pelas amostras com dolomite, quer sozinha, quer acompanhada pela calcite. A presença exclusiva de calcite leva à formação de volastonite e larnite, enquanto a presença de

dolomite origina a formação de silicatos com magnésio, nomeadamente a akermanite, monticelite, diópsido, tremolite, talco, forsterite, entre outros, consoante as proporções elementares.

Em seguida será, então, apresentada a síntese e a consequente discussão dos resultados obtidos considerando os três seguintes grupos de amostras caracterizadas por:

1. Ausência de carbonatos
2. Presença de calcite
3. Presença de dolomite como único carbonato ou da associação calcite + dolomite.

Nos quadros síntese das transformações mineralógicas apresentados nas figuras V.52, V.53, V.54 e V.55 os minerais de alta temperatura dispõem-se por ordem decrescente de abundância para cada temperatura considerada. A determinação da abundância baseia-se no número de contagens da reflexão principal dos minerais em difracção de raios X, após transformação dos valores em percentagens. Para além disso, procura-se dar uma ideia da abundância relativa dos minerais através da utilização de várias formas de expressar as suas abreviaturas de acordo com os seguintes critérios:

- **Mineral** - > 50 %
- Mineral - 50-35 %
- Mineral - 35-20 %
- Mineral - 20-5 %
- *Mineral* - < 5 %

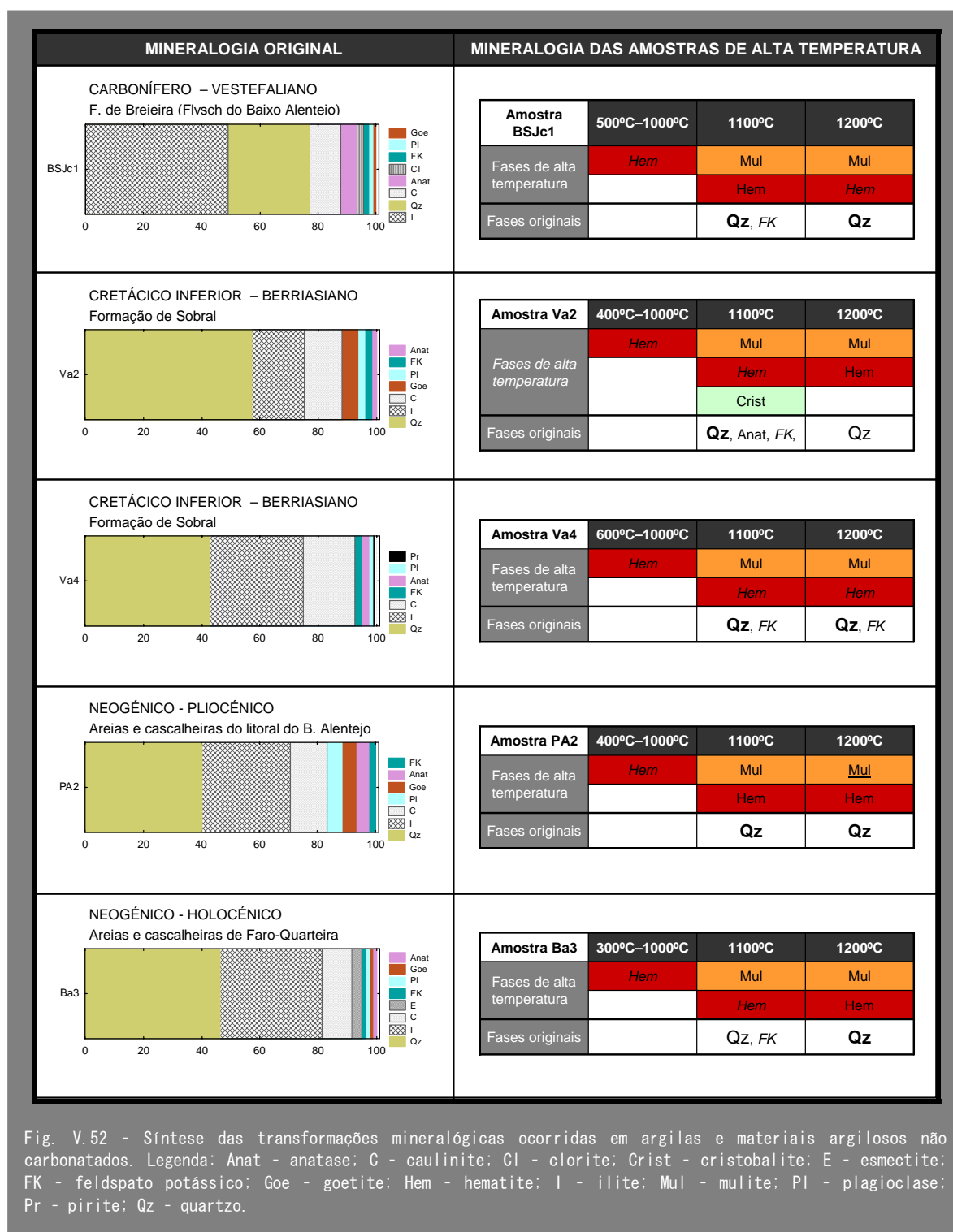
V. 1. 2. 2. 1 MATÉRIAS PRIMAS SEM CARBONATOS

Foram analisadas cinco amostras sem carbonatos provenientes do Carbonífero, das unidades detríticas do Cretácico e do Neogénico. Na Fig. V.52 apresenta-se a comparação entre a mineralogia inicial e a mineralogia (neoformada e original) dos espécimes aquecidos a mais alta temperatura.

As principais variações relativas à mineralogia original dizem sobretudo respeito à proporção dos seus constituintes porque as diversas amostras têm essencialmente os mesmos minerais com algumas pequenas excepções. Estas incluem, por exemplo, a presença de clorite na BSJc1, de esmectite na Ba3 ou de pirite na Va4.

Nos diagramas correspondentes à mineralogia original apresenta-se os minerais dispostos, da esquerda para a direita, de acordo com a diminuição da sua percentagem (baseada na semiquantificação, anexo A-II) de modo a facilitar a correlação com o tipo de minerais formados a alta temperatura.

Em todas as amostras analisadas observou-se uma composição semelhante dos espécimes cozidos a elevada temperatura.



A hematite forma-se cedo (300–500 °C) e permanece como único constituinte de neoformação até 1000 °C, embora em quantidades vestigiais. A 1100 °C e a 1200 °C a

principal fase neoformada é a mulite, seguida da hematite. Apenas numa amostra (Va2) se verificou a formação de cristobalite a 1100 °C.

Os minerais originais presentes a altas temperaturas são, em geral, o quartzo e o feldspato K a 1100 °C, e apenas o quartzo a 1200 °C. No entanto, existem algumas variações podendo também existir anatase a 1000 °C e o feldspato K não estar presente a 1000 °C ou existir a 1200 °C.

Não foi possível identificar a fase aluminosa de transição (γ -alumina) que geralmente se forma como produto da decomposição da caulinite, porque o pico menor 1.98 Å da elevada quantidade de quartzo mascara a reflexão principal de tal fase.

Os minerais ricos em ferro presentes neste grupo de amostras são a goetite e a pirite e ambos evoluem para hematite com o aquecimento. A goetite desidroxila a temperaturas próximas de 300 °C e origina imediatamente hematite desordenada que apenas acima de 900 °C (Brindley & Brown, 1980) se torna bem cristalizada. Esta transformação é representada pela reacção $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Não é fácil precisar a temperatura, mas parece existir hematite no DRX a 600 °C.

A mulite forma-se directamente da metacaulinite, ou seja, o produto desidroxilado da caulinite, através da série de reacções (Okada & Otsuka, 1986; Murad & Wagner, 1995; Chen *et al.*, 2001):

1. $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (caulinite) \rightarrow $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}$ (metacaulinite) + $4\text{H}_2\text{O}$ (\approx 500 °C)
2. $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{14} \rightarrow \text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (espinela Si-Al) + SiO_2 (pouco cristalina) (\approx 925 °C)
3. $1.5\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mulite) + 5SiO_2 (cristobalite) (\approx 1050–1275 °C)

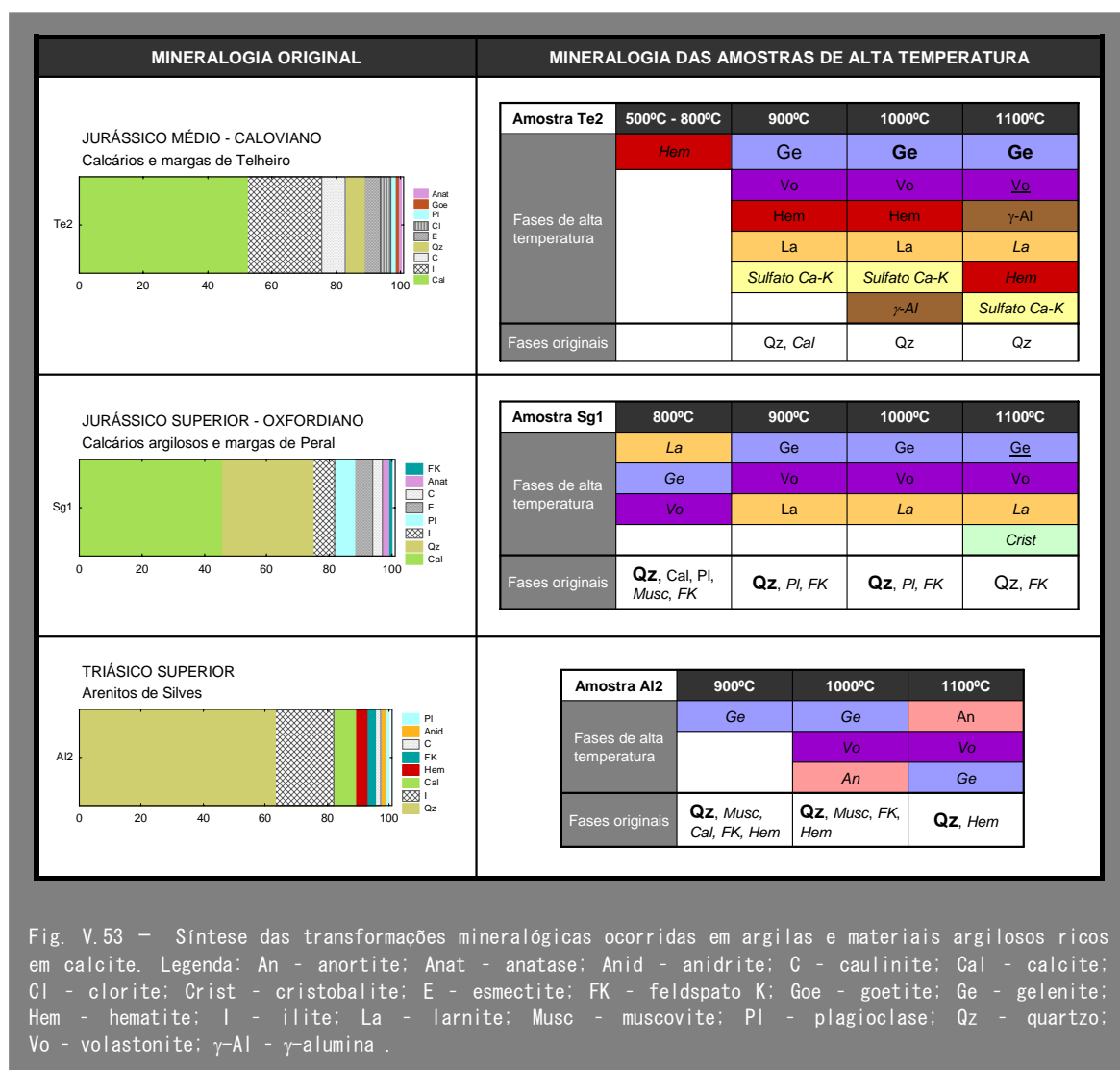
A formação de mulite é esperada como produto da decomposição dos minerais argilosos e não apenas da caulinite, como evidencia o sistema SiO_2 -CaO- Al_2O_3 (Fig. V.51).

Nas amostras estudadas o mineral argiloso mais importante é a ilite que embora leve à formação de mulite, tem outros efeitos, como apontam Aras (2004) e Ferrari & Gualtieri (2006). Estes autores mostram a existência de uma correlação negativa entre a percentagem de ilite das matérias primas e o quartzo, a cristobalite e a mulite nos produtos cerâmicos, e de uma correlação positiva com a percentagem de fase amorfa formada. Tal deve-se ao facto de os catiões intercalares, nomeadamente o K, que existem na estrutura da ilite, actuarem como agentes de fluxo. O quartzo é instável no fundido alcalino e tende a decompor-se e, por sua vez, a formação da mulite é inibida por causa do empobrecimento em Al e em Si que é englobado no vidro alcalino. A acção de fluxo da fase fundida rica em alcalis gera e acelera o processo de vitrificação.

Apenas na amostra Va2, constituída por menores percentagens de ilite (< 20 %) relativamente às restantes, se observou a formação, embora vestigial, de cristobalite a 1100 °C uma vez que os elevados teores de K nas argilas ilíticas determinam a formação de um fundido alcalino que constitui um ambiente químico desfavorável à formação de cristobalite (Ferrari & Gualtieri, 2006).

V.1.2.2.2 MATÉRIAS PRIMAS COM CALCITE

Foram estudadas três amostras provenientes de unidades do Triásico e Jurássico cujo único mineral carbonatado presente é a calcite. Nas duas margas do Jurássico (Te2 e Sg1) a calcite é o principal constituinte, existindo quantidades variáveis de filossilicatos, de quartzo e de feldspatos, podendo ou não conter goetite. A amostra do Triásico (Al2) é essencialmente constituída por quartzo sendo a calcite um mineral acessório. Além destas diferenças, é uma amostra que também contém como acessórios importantes a hematite e, em menor proporção, a anidrite. As transformações mineralógicas das três amostras calcíticas são mostradas na Fig. V.53.



Embora ocorram variações nas fases neoformadas, as três amostras têm em comum a presença de gelenite e de volastonite, dois minerais associados ao facto de inicialmente existir calcite. O mecanismo de formação destas duas fases é bem conhecido

e referido na literatura (Peters & Iberg, 1978; Maniatis *et al.*, 1983), e resulta da reacção directa entre o quartzo e o CaO no caso da volastonite (1), e por reacção do CaO com substâncias amorfas resultantes da desidroxilação dos minerais argilosos, no caso da gelenite (2):

1. CaCO_3 (calcite) + $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$ (volastonite) + CO_2
2. $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (substância amorfa) + $2\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (gelenite)

O CaO resultante da decomposição da calcite não foi identificado por difracção de raios X, facto que resulta, provavelmente, da sua existência num estado desorganizado (Peters & Iberg, 1978).

A formação de volastonite à custa do consumo de quartzo, como sugerido pela reacção 1, acima indicada, é evidente nas amostras estudadas através da existência de uma relação entre o desaparecimento de quartzo e a formação de volastonite, detectada pela correlação inversa entre as contagens do pico de difracção principal de ambos.

A gelenite e a volastonite são consideradas geralmente fases metaestáveis, ou seja, componentes intermediários que reagem na presença de SiO_2 de modo a produzir anortite (Riccardi *et al.*, 1999; Jordán *et al.*, 2001; Traoré *et al.*, 2000). No entanto, o mecanismo de formação da anortite ainda não está bem estabelecido e são pelo menos apontados três esquemas de reacção:

1. $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$ (volastonite) + CO_2 (Traoré *et al.*, 2000)
 $\text{CaSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
2. $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (gelenite) + $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Peters & Iberg, 19878)
3. $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 3\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
 (Traoré *et al.*, 2000; Peters & Iberg, 1978)

No entanto, Kacim & Hajjaji (2003) referem que a formação de anortite não tem necessariamente que ser feita à custa da gelenite ou da volastonite, podendo simplesmente, pelo menos a temperaturas superiores a 1000 °C, resultar da quebra da estrutura dos minerais argilosos e da sua reacção com o CaO.

Apesar da provável formação de anortite em ambientes com Ca, este mineral apenas foi identificado na amostra Al2. A ausência de anortite nas restantes amostras está provavelmente relacionada com o facto de o estado de equilíbrio não ter sido atingido.

De acordo com Riccardi *et al.* (1999) e Kacim & Hajjaji (2003) o tipo de minerais formados depende não só da temperatura, mas também da actividade da sílica. A formação de volastonite e de gelenite é esperada para actividades intermédias da sílica, enquanto a associação anortite + volastonite se desenvolve quando existe abundante SiO_2 .

Quando se compara a composição inicial das três amostras calcíticas verifica-se que a anortite só se forma na amostra Al2, a 1000 °C e a 1100 °C, e que contém mais de 60 % de quartzo e apenas cerca de 10 % de calcite. Nesta amostra, embora a anortite

apareça sempre associada à gelenite e à volastonite verifica-se que a abundância da anortite a 1100 °C é cerca de 10 vezes superior do que a 1000 °C, um incremento que está acompanhado por significativa diminuição na percentagem de gelenite. Tal sugere, pelo menos em parte, a formação de anortite à custa da gelenite que é, então, uma fase intermediária.

Nas amostras Te2 e Sg1 a proporção de calcite é claramente superior à de quartzo pelo que a associação gelenite + volastonite permanece estável até altas temperaturas, crescendo continuamente em abundância pelo menos até à temperatura analisada de 1100 °C. Por outro lado, não se observa anortite mas, sim, larnite como resultado da reacção do CaO com a sílica, um mineral ainda mais rico em Ca do que a volastonite, como mostra a Fig. V.51. A reacção que conduz à formação de larnite pode ser expressa da seguinte maneira: $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \text{ (amorfa)} \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$.

Na amostra Sg1, para além das fases referidas, foi ainda possível identificar cristobalite a 1100 °C, provavelmente proveniente da própria transformação do quartzo que constitui o segundo mineral mais abundante nesta amostra.

A cristobalite não foi identificada na amostra Te2 que é pobre em sílica. No entanto, foram identificados três outros minerais: hematite, fase aluminosa de transição e sulfato de Ca e K.

A hematite é mais abundante a 900–1000 °C e resulta da desidroxilação da goetite que existe vestigialmente na amostra inicial.

O sulfato de Ca e K foi identificado com base na análise por microscopia electrónica da amostra aquecida a 1000 °C (Fig. V.31) e identificado nos DRX efectuados entre 900–1100 °C.

Identificou-se, ainda, a presença de γ -alumina a 1000 °C e a 1100 °C que corresponde a uma fase de transição obtida durante a decomposição da caulinite (Brindley & Nakahira, 1959, Murad & Wagner, 1995). A sua identificação nesta amostra a partir do pico a 1.98 Å, só foi possível porque o quartzo existe em pouca quantidade não ocorrendo uma sobreposição significativa pelo seu pico secundário. Por outro lado, obteve-se o DRX desta amostra após 10 h de medição, o que permitiu uma redução significativa do fundo com maior destaque dos picos pouco intensos.

Em relação aos minerais originais que persistem a altas temperaturas verifica-se a presença constante de quartzo que ainda é o principal constituinte nas amostras Sg1 e Al2 cozidas que possuem considerável percentagem de quartzo inicial. Pelo contrário, na amostra Te2 natural, o quartzo é pouco abundante e a calcite constitui mais de 50 % da mineralogia total, conduzindo a que a gelenite seja o principal constituinte nos espécimes aquecidos a 900–1100 °C.

Outros minerais que acompanham o quartzo a altas temperaturas são a hematite, caso exista, como na Al2, os feldspatos, sobretudo o potássico, que pode mesmo estar presente a 1100 °C (caso da Sg1), e a mica até 1000 °C.

V. 1. 2. 2. 3 MATERIAIS ARGILOSOS COM DOLOMITE OU COM DOLOMITE + CALCITE

As cinco amostras estudadas que contêm dolomite provêm das unidades do Triásico ou da transição Triásico-Hetangiano, nomeadamente dos Arenitos de Silves, do Complexo vulcano-sedimentar, e dos Pelitos, calcários e evaporitos de Silves. A mineralogia de alta temperatura destas amostras tem que ser explicada no sistema de 4 variáveis SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - MgO , como mostra a Fig. V.51.

O resumo das transformações mineralógicas sofridas por estas amostras pode ser observado na Fig. V.54 e Fig. V.55.

Nas amostras muito enriquecidas em dolomite (cerca de 30 % a 60 %), como a FS5, FS6 e SC2, o primeiro mineral neoformado é a calcite resultante da decomposição da dolomite. Nas BSJ1 e Es2 em que existe relativamente pouca dolomite e em percentagem semelhante à calcite, é difícil estabelecer se ocorre neoformação de calcite e a que temperaturas, mas em ambas as amostras existe um ligeiro aumento na intensidade do pico difractométrico a 700 °C, sugerindo que pelo menos parte da calcite que persiste até 900 °C seja neoformada. No entanto, nos quadros-resumo destas amostras colocou-se apenas calcite no campo das fases originais.

Nas análises térmicas verifica-se geralmente um duplete de picos endotérmicos, o primeiro referente à libertação de MgO e o segundo à de CaO . O MgO cristaliza sob essa forma dando origem à periclase enquanto o CaO permanece ligado ao carbono sob a forma de calcite que persiste normalmente até cerca de 800 °C. Geralmente, é acima desta temperatura que a calcite se decompõe libertando CaO e grandes quantidades de CO_2 , o que contribui para as enormes perdas de massa total observadas nestas amostras, variáveis entre 8.5 % e 27.8 %, consoante a percentagem de carbonatos presente.

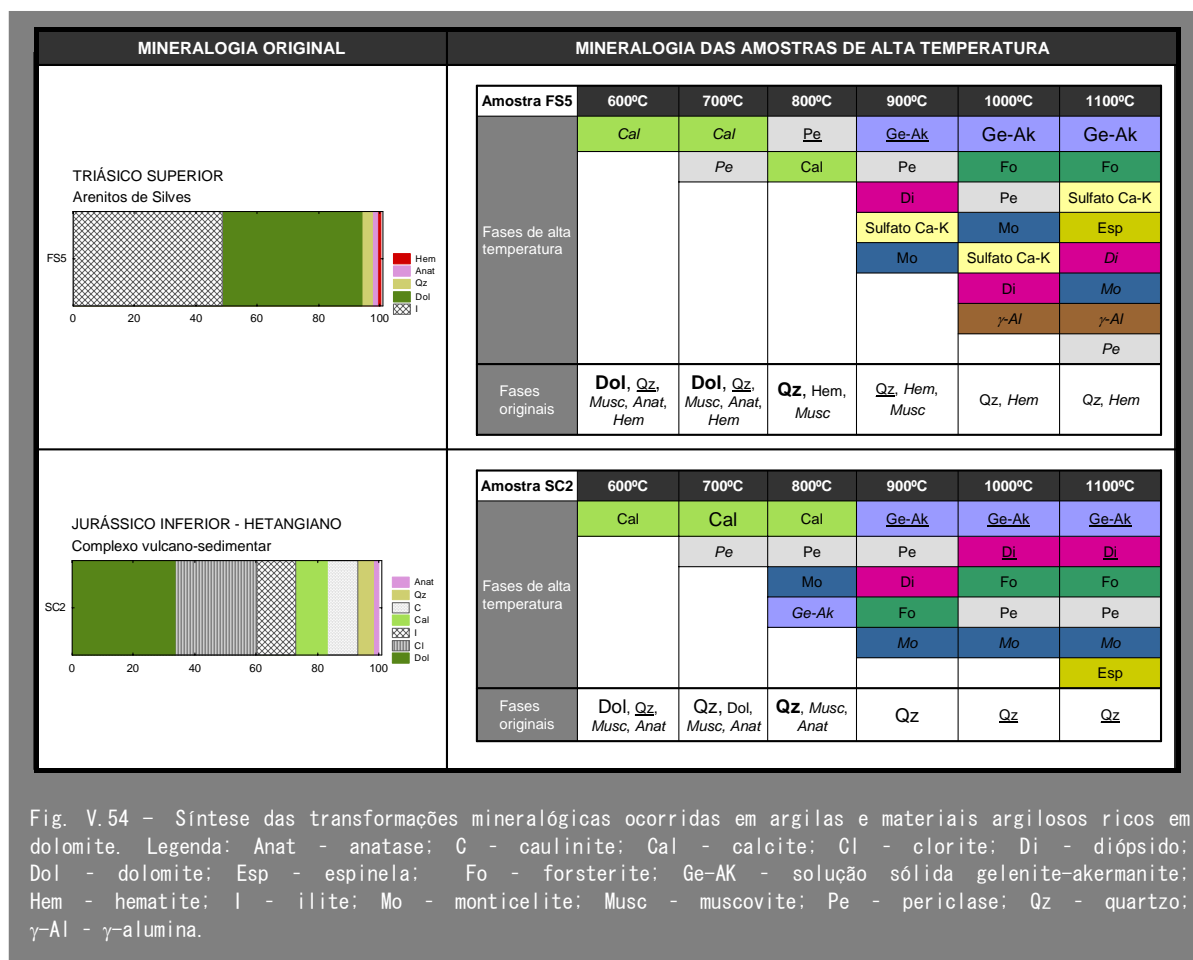
A reacção de dissociação térmica da dolomite tem, assim, lugar em duas etapas expressas pelas seguintes reacções (Deer *et al.*, 1966):

1. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomite) \rightarrow CaCO_3 (calcite) + MgO (periclase) + CO_2
2. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Embora o primeiro pico endotérmico da dolomite ocorra a cerca de 780 °C, as amostras estudadas mostram evidências de que a reacção se inicia muito antes. De facto, na amostra FS5, sem calcite na composição inicial, é possível evidenciar claramente o início da formação de calcite secundária no DRX após aquecimento a 600 °C, cuja intensidade vai aumentando até 800 °C e que desaparece rapidamente depois disso, deixando de ser detectável a 900 °C.

A presença de periclase apenas se observa nas amostras mais ricas em dolomite estando ausente da BSJ1 e Es2. Embora ocorra entre 700 °C e 1100 °C, a periclase é mais abundante a 800 °C e a 900 °C.

Com o aumento progressivo da temperatura, os carbonatos, os minerais argilosos e os silicatos (inicialmente os feldspatos e só mais tarde o quartzo) decompõem-se gerando um fundido rico em Si, Al, Mg, Ca e K, como mostram as microanálises da Fig. V.16. É a partir deste fundido que ocorre a nucleação e a cristalização de diversos tipos de minerais que, em geral, são fases metaestáveis que reagem continuamente à medida que a temperatura aumenta. A disponibilidade de Mg e de Ca para além de Al e de Si conduz a que os novos minerais formados sejam muito diversificados.



Tal como nas amostras ricas em calcite, a gelenite é o principal componente silicatado dos espécimes aquecidos, sobretudo entre 900 e 1100 °C, resultante da combinação do Al_2O_3 derivado da decomposição dos minerais argilosos com o CaO proveniente da decomposição dos carbonatos. No entanto, a observação dos picos difractométricos que permitem a sua identificação mostra algumas diferenças em relação às amostras ricas em calcite, nomeadamente o desvio do pico principal de 2.85 Å para perto de 2.87 Å, que corresponde à reflexão principal do outro membro extremo das melilites, com magnésio, designado por akermanite. Enquanto a gelenite é uma melilite rica em Ca e em Al, a akermanite contém Ca e Mg.

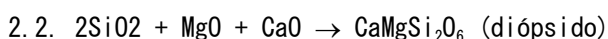
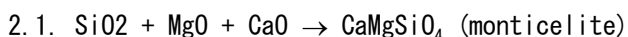
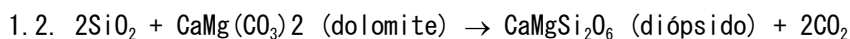
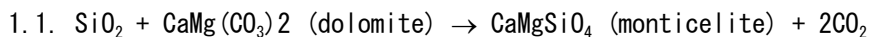


Como estes minerais podem formar soluções sólidas em todas as proporções não é fácil definir se o mineral identificado nestas amostras dolomíticas é akermanite pura ou um membro intermédio, mas é com certeza uma melilite em que a componente akermanítica é importante. Por este motivo, a fase mineral foi designada por gelenite-akermanite.

Na amostra FS5, muito rica em dolomite, a gelenite-akermanite constitui o principal componente a 1000 °C e a 1100 °C, sendo mais abundante do que o quartzo, enquanto nas amostras com menor razão inicial dolomite/quartzo a sua abundância diminui e o quartzo se torna o principal constituinte.

O estudo aprofundado dos mecanismos de reacção e de formação dos diversos minerais deve ser efectuado recorrendo a técnicas poderosas como microscopia electrónica com microanálise de raios X associada. Embora esta técnica tenha sido usada neste trabalho, não o foi com esse objectivo de pormenor.

De forma geral, os minerais neoformados tanto podem nuclear e cristalizar a partir da fase vítrea como em interfaces entre minerais, aparecendo na sua orla de reacção. Por exemplo, para a formação de monticelita ou de diópsido, são possíveis as seguintes reacções, conforme a cristalização seja feita a partir da interface dolomite-quartzo (reacções 1.1 e 1.2) ou do vidro (reacções 2.1 e 2.2):

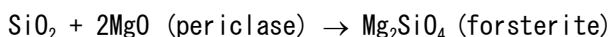


A cristalização de monticelita inicia-se a 800–900 °C e tem tendência a diminuir de abundância a temperaturas progressivamente mais elevadas. Apenas se observou a formação deste mineral em duas das amostras estudadas (FS5 e SC2) que são as que possuem maior percentagem de dolomite (cerca de 60 % e 30 % respectivamente) e reduzida quantidade de quartzo (cerca de 4–5 %).

Pelo contrário, o diópsido foi observado em todas as amostras com dolomite, mesmo na Es2 cuja percentagem inicial deste mineral era apenas de cerca de 1 %, embora a sua presença seja vestigial. Obviamente, nas amostras FS5 e SC2 onde a dolomite é mais abundante, o diópsido adquire maior importância, chegando a constituir mais de 20 % da composição mineral da amostra SC2 aquecida a 1000 °C e a 1100 °C.

Estas observações, como também se depreende da respectiva fórmula química, sugerem que o diópsido é ubíquo nas amostras com dolomite, enquanto a monticelita apenas se forma quando a actividade da sílica é baixa e o magnésio e o cálcio são abundantes.

Como a calcite é consumida mais rapidamente do que a periclase, o excesso de MgO no sistema leva à formação de um silicato de magnésio ou, mais precisamente, de olivina forsterítica. A temperatura a que este mineral foi observado pela primeira vez varia nas três amostras em que foi identificado (a 900 °C na SC2, a 1000 °C na FS5 e a 1100 °C na FS6), mas observou-se uma tendência para ser mais abundante a 1100 °C. Uma reacção provável que conduz à formação de forsterite a partir da substância amorfa é:



No entanto, como, pelo menos a 1100 °C, a monticelita e o diópsido diminuem de percentagem enquanto a da forsterite aumenta, deverá também colocar-se a hipótese da formação de forsterite à custa de monticelita ou de diópsido, como mostram as reacções:



Nas amostras BSJ1 e Es2 que contêm quartzo mais abundante do que dolomite não se formou forsterite.

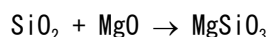
Nas duas amostras muito ricas em dolomite e em minerais argilosos (FS5 e SC2) formou-se uma espinela magnésiana a 1100 °C, provavelmente devido à completa quebra dos minerais argilosos que acontece acima de 1000 °C, aliada à disponibilidade em MgO, como se verifica pela periclase ainda presente a 1100 °C. A formação de espinela ocorre pela reacção:



Na amostra FS5, em que foi possível obter um DRX a 1000 °C com grande tempo de contagem dos picos aliada à reduzida percentagem de quartzo, foi possível averiguar a formação de uma fase aluminosa de transição tipo espinela sem magnésio, identificada como γ -alumina. Para além disso e tal como já tinha sido encontrado na Te2, observou-se a formação de um pico a 3.13 Å nos DRX entre 900 °C e 1100 °C que foi identificado como um sulfato de Ca e K (veja-se discussão na secção V.1.2.1.5).

As amostras FS5 e FS6 foram recolhidas no mesmo afloramento triásico e têm composição mineralógica semelhante em diferentes proporções. A principal diferença é a menor quantidade de dolomite (pouco mais de metade), ligeiramente menos minerais argilosos, maior proporção em quartzo e alguma percentagem de calcite. Este aumento na proporção de SiO₂ e diminuição de MgO evita que se forme monticelite e, ao invés, se origine anortite, devido à maior actividade da sílica.

A amostra BSJ1 é formada essencialmente por quartzo e ilite em proporções semelhantes, mas contém percentagens importantes de calcite e de dolomite também em proporções semelhantes (cerca de 20 % de carbonatos). Nesta amostra, para além da gellenite-akermanite, que é o principal constituinte de neoformação, formou-se diópsido apenas a 1100 °C e enstatite entre 900 °C e 1100 °C, não se tendo gerado periclase, forsterite ou anortite. A maior proporção de Si e menor de Mg em relação às amostras anteriores conduziu a que, em vez da olivina forsterite, se formasse uma piroxena, a enstatite, cuja proporção Mg:Si é 1:1 e não 2:1. A enstatite forma-se de acordo com a reacção:



A amostra Es2 é essencialmente constituída por ilite (> 70 %) mas contém, ainda, abundante quartzo e carbonatos (calcite e dolomite) numa percentagem inferior a 5 %. Esta amostra contém alguns minerais neoformados relativamente pouco abundantes, embora a sua mineralogia de altas temperaturas seja essencialmente formada por minerais originais, nomeadamente o quartzo e a hematite e, eventualmente, a menores temperaturas, os feldspatos e a mica. Estes incluem anortite, gellenite e diópsido, três

minerais que englobam Mg e/ou Ca na sua estrutura. Isto significa que bastam pequenas quantidades destes agentes fundentes para originar a neoformação de outros minerais que não os que resultam da transformação dos minerais argilosos (mulite).

A observação dos DRX dos vários tipos de amostras permite inferir sobre a temperatura de formação da fase vítrea através da diminuição do número de contagens dos picos e da redução do fundo. Na Fig. V.56 mostra-se, como exemplo, alguns difractogramas a várias temperaturas para três amostras: FS5 (com abundante dolomite), Es2 (com pequena percentagem de calcite e dolomite) e PA2 (sem carbonatos).

Em amostras com elevada percentagem de carbonatos, como a FS5, a formação da fase vítrea já é evidente aos 700 °C e ainda mais aos 800 °C. A esta temperatura, praticamente todas as fases desapareceram ou diminuíram de intensidade e as que começaram a cristalizar são ainda pouco abundantes, pelo que a 800 °C se obtém um DRX com baixo número de contagens, dado que a amostra é fundamentalmente constituída por fase amorfa. A 900 °C verifica-se um rápido aumento no número e na intensidade de novos minerais formados e, a 1100 °C, a amostra é perfeitamente cristalina. A esta temperatura a mineralogia é praticamente toda neoformada persistindo apenas algumas relíquias de quartzo ou hematite (veja-se Fig. V.54 ou Fig. V.17). Assim, a presença de agentes fundentes (Ca e Mg) conduz à formação de uma fase vítrea a temperaturas relativamente baixas e, por outro lado, condiciona a temperatura máxima a que a fase vítrea pode existir, uma vez que a intensa cristalização de novos minerais a partir da fase amorfa ocorre relativamente cedo quando comparada com materiais que inicialmente não contêm na sua constituição carbonatos ou outros agentes fundentes.

Na amostra Es2 que contém carbonatos em proporção reduzida, verifica-se que só a 1000 °C se reduz o número de contagens, sendo a proporção de substância amorfa máxima a 1100 °C, temperatura em que já cristalizaram novas fases, embora, como se pode ver, em proporção muito inferior à do quartzo.

Na amostra PA2, sem carbonatos, a formação significativa de fases neoformadas (mulite e hematite) só se inicia a 1100 °C, mas apenas a 1200 °C se observa uma diminuição no número de contagens. Nesta amostra a formação de novos minerais está acompanhada pela presença de abundante fase vítrea, como também é indicado pelo empolamento do fundo na região próxima dos 25 °2 θ a 1200 °C.

Estas observações estão de acordo com vários trabalhos (Tite & Maniatis, 1975; Segnit & Anderson, 1972) que indicam que, nas amostras ricas em carbonatos, a fusão se inicia a menores temperaturas (próximas de 800 °C) do que é usual para as argilas pobres ou sem carbonatos, o que se deve ao facto de o Ca e o Mg se comportarem como agentes facilitadores de fusão. Esta é uma das razões por que muitos oleiros (não só actuais) usam argilas com carbonatos ou os adicionam em pequena percentagem para produzirem cerâmicas com menos consumo de energia, tornando possível produzir peças densas e resistentes a menor temperatura.

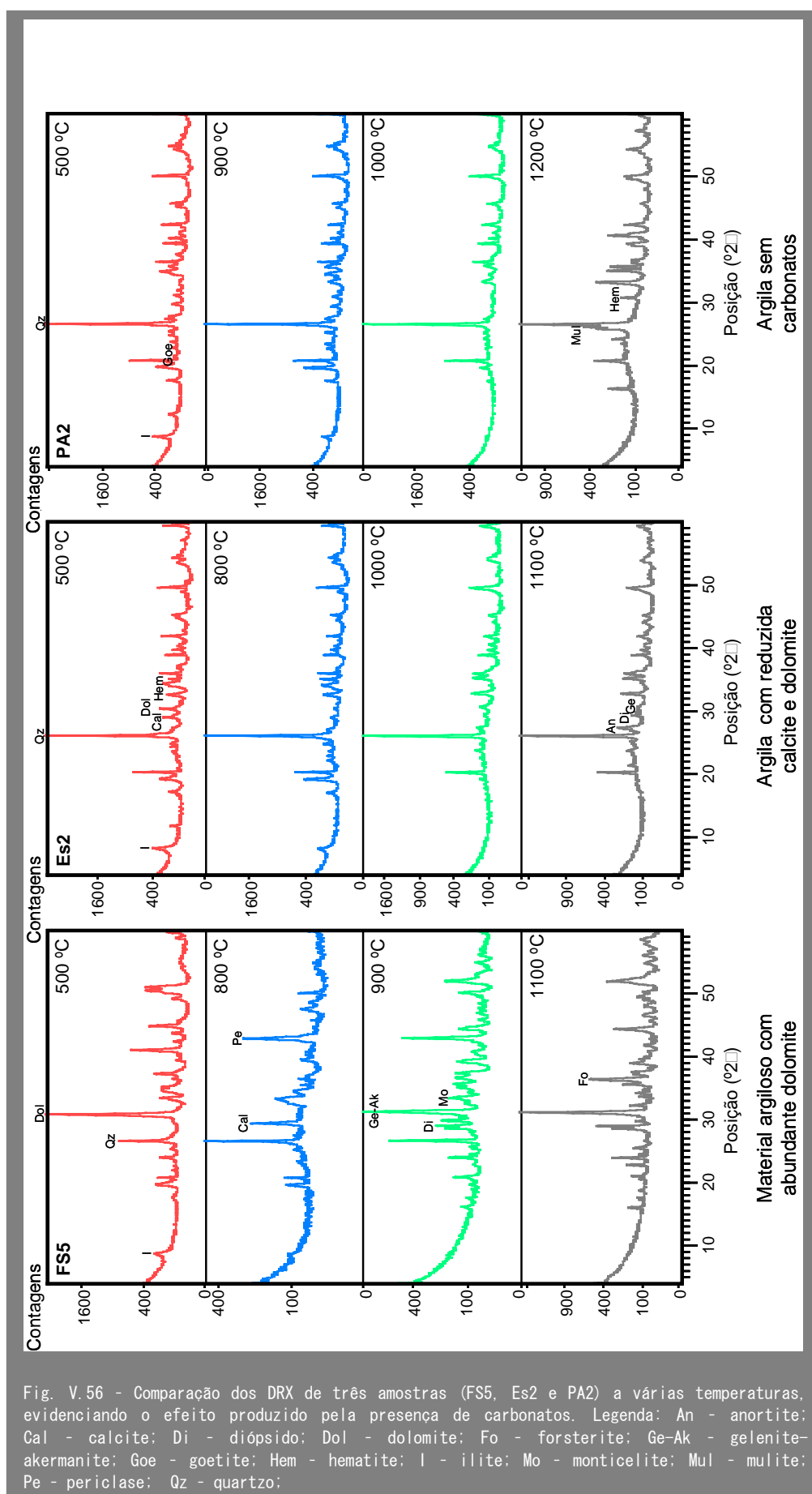


Fig. V.56 - Comparação dos DRX de três amostras (FS5, Es2 e PA2) a várias temperaturas, evidenciando o efeito produzido pela presença de carbonatos. Legenda: An - anortite; Cal - calcite; Di - diópsido; Dol - dolomite; Fo - forsterite; Ge-Ak - gedenite-akermanite; Goe - goetite; Hem - hematite; I - ilite; Mo - monticelita; Mul - mulita; Pe - periclase; Qz - quartzo;

Outros trabalhos mostram que, nas argilas ricas em Ca, as microtexturas relacionadas com o aquecimento são mais evidentes e ocorrem a mais baixas temperaturas do que nas pobres em Ca. Estas, por sua vez, só mostram um rearranjo textural profundo, quando a temperatura atinge valores elevados e ocorre a completa quebra dos minerais de argila (Orts *et al.*, 1993; Dondi *et al.*, 1995).

V. 1. 2. 3 SÍNTESE DAS TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS

O estudo efectuado mostra significativas variações nas transformações mineralógicas sofridas pelas matérias primas quando submetidas a aquecimento, consoante a sua mineralogia inicial. As diferenças dizem respeito não só ao facto de as argilas ou materiais argilosos terem ou não carbonatos na sua constituição inicial, mas também à forte influência do tipo de carbonatos presente. O tipo e o número de minerais formados são significativamente diferentes, sobretudo quando a calcite e a dolomite existem em grande quantidade na amostra.

A comparação entre os minerais neoformados partindo de um precursor rico em calcite ou dolomite das argilas do Algarve já foi alvo de diversos trabalhos (Trindade *et al.*, submetido; Trindade *et al.*, 2006; Trindade *et al.*, 2007).

Do presente estudo em que se compara matérias primas argilosas sem carbonatos com aquelas que os apresentam em diversas percentagens (calcite e/ou dolomite) podem ser tiradas várias conclusões:

1. As argilas ou os materiais argilosos sem carbonatos conduzem invariavelmente à formação de mulite a partir dos 1100 °C.
2. Basta uma pequena percentagem de carbonatos na amostra original para que a mulite não faça parte da mineralogia de alta temperatura, formando-se uma mineralogia mais diversificada constituída por silicatos aluminosos de cálcio, como gelenite e anortite.
3. Se o carbonato presente é apenas calcite, além de gelenite e anortite pode-se formar volastonite (silicato de cálcio); se para além da calcite ocorrer dolomite ou, então, apenas esta, é provável encontrar diópsido (silicato de cálcio e magnésio). Estas associações verificam-se quando a percentagem de carbonatos é reduzida.
4. A neoformação mineral começa mais cedo quando ocorrem carbonatos (em pouca quantidade) do que quando não os há, e inicia-se pela cristalização de gelenite a cerca de 900 °C. A gelenite associada a anortite + volastonite ou anortite + diópsido foi observada a 1000–1100 °C. Os minerais neoformados são acessórios e o principal constituinte é o quartzo que não é muito reactivo ao longo de toda a gama de temperaturas.

5. Em amostras margosas muito ricas em calcite forma-se a associação típica de três minerais: gelenite + volastonite + larnite. Nas que têm muito cálcio forma-se larnite e é inibida a formação de anortite devido à menor actividade da sílica. Outros minerais que podem aparecer constituem a fase aluminosa de transição nas amostras mais ricas em filossilicatos, ou cristobalite quando há maior proporção de quartzo.
6. A enstatite é um mineral que pode surgir quando ocorrem quantidades moderadas de dolomite (observada para cerca de 10 % de dolomite) inferiores à percentagem de quartzo.
7. Os minerais de alta temperatura típicos de materiais argilosos com composição inicial muito enriquecida em dolomite são: periclase, monticelita e forsterite e, eventualmente espinela. Tais minerais aparecem associados à gelenite-akermanite e ao diópsido, formando-se mesmo para baixas concentrações de dolomite inicial.
8. Enquanto a presença de larnite é indicativa de altos teores de calcite, as de periclase, monticelita e forsterite indicam elevadas percentagens de dolomite inicial.
9. A existência de diópsido nos espécimes de alta temperatura assinala a presença de dolomite na mineralogia inicial, enquanto a volastonite indica a de calcite, mesmo quando em pequenas quantidades.
10. A gelenite indicia a presença de carbonatos na amostra inicial. A sua identificação por DRX foi feita com base num pico a 2.87 Å (em vez de a 2.85 Å) é sinal da provável existência de componente akermanítica, o que sugere então a presença de dolomite na matéria prima.
11. Quando os materiais argilosos são pobres em Ca, os feldspatos podem ser preservados a mais altas temperaturas, não sendo as novas fases cristalinas relevantes a temperaturas de aquecimento entre 700 °C e 1000 °C, uma vez que as pequenas quantidades de fluxos inibem a formação de novas fases.
12. Quando há carbonatos, os minerais neoformados surgem a mais baixa temperatura, a maioria a 900 °C ou, mais raramente, a 800 °C. Em casos particulares ocorrem a temperaturas mais baixas, como a periclase a 700 °C ou a calcite secundária a 600 °C (por decomposição da dolomite).

Do que foi apresentado anteriormente verifica-se que, sobretudo quando as matérias primas são ricas em carbonatos, se formam novas fases minerais, cristalizadas a partir de um fundido anidro, que não são muito comuns na natureza. Estas modificações mineralógicas são interpretadas considerando o marcado desequilíbrio localizado, num sistema que se assemelha a um processo metamórfico de alta temperatura e de pressão atmosférica a pequena escala, tal como nas auréolas de contacto no pirometamorfismo (Grapes, 2006). De facto, pequenos períodos de aquecimento, como os que são efectuados num forno de laboratório, induzem temperaturas que ultrapassam significativamente as

condições de equilíbrio e, conseqüentemente, provocam rápidas taxas de reacção dos minerais, favorecendo a formação de fases metaestáveis em vez de estáveis (Grapes, 2006).

Condições de elevada temperatura e baixa pressão caracterizam a vulgarmente designada fácies da sanidina no metamorfismo de contacto (Miyashiro, 1994; Grapes, 2006), tendo-se observado a cristalização do mesmo tipo de minerais que ocorre nesta fácies, tais como gedenite-akermanite, forsterite, monticelita e larnite. A presença destes minerais relativamente raros indica avançado grau de reacções de descarbonatação, cujas condições de equilíbrio são consideravelmente mais elevadas do que as reacções que levam à formação de volastonite, de periclase e de diópsido (Miyashiro, 1994).

V. 1. 2. 4 INTERESSE DOS RESULTADOS NA COMPARAÇÃO COM CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS

Os resultados obtidos acerca das transformações mineralógicas das matérias primas argilosas do Algarve podem ser um contributo importante para futuros trabalhos em que se pretenda atribuir proveniências, para o que é fundamental definir grupos de referência de matérias primas locais, de modo a poder inferir-se a temperatura a que os artefactos cerâmicos provenientes de sítios arqueológicos algarvios foram cozidos. Um bom indício de que assim seja é o facto de alguns desses sítios de idade romana terem fornos associados.

No entanto, há que ter em conta que as cerâmicas arqueológicas não são meramente argilas locais cozidas, e que há muitos factores, para além da composição mineralógica da matéria prima, com influência provável na mineralogia final (veja-se secção 1.3.2):

- Podem ter sido adicionados diversos tipos de têmpera ou havido mistura de argilas por parte do oleiro.
- As fases neoformadas neste estudo resultam de taxas de aquecimento de 5 °/min. com tempo de residência de 30 min. à máxima temperatura, condições que, pela sua demasiada rapidez, conduzem à formação de fases metaestáveis. Taxas de aquecimento ou de tempo em que a temperatura máxima é mantida, são factores que podem ser objectivamente alterados pelos oleiros para produzir cerâmicas com determinadas qualidades, mas que são geralmente superiores aos utilizados no presente trabalho.
- As condições de oxi-redução originam características diversas nos produtos finais, tendo-se neste estudo criado condições oxidantes.
- A granulometria das matérias primas deve ser tida em conta uma vez que as experiências de reconstituição cerâmica foram efectuadas a partir de material argiloso finamente moído.

Sem esquecer as condicionantes referidas, o conhecimento das características das matérias primas do Algarve e do seu comportamento com a temperatura constitui uma excelente ferramenta para que, por comparação, se possa tirar algumas ilações acerca da temperatura de cozedura das cerâmicas arqueológicas e/ou da proveniência das matérias primas utilizadas na sua manufatura, ajudando os arqueólogos a responder a estas questões fundamentais da arqueometria. Apresenta-se, por isso, em seguida, as principais mudanças de fase esperadas com o aquecimento dos materiais argilosos disponíveis no Algarve:

1. Os materiais argilosos provenientes do Carbonífero, das unidades detríticas do Cretácico (Formação de Sobral ou de fácies *wealdien*) ou do Cenozóico não têm carbonatos, mas têm goetite. Até 1000 °C espera-se a mineralogia inicial, com excepção da goetite se a temperatura for acima de 300 °C, ou da goetite e da caulinite se for superior a 500 °C. Poderão existir traços de hematite. A 1100 °C espera-se o quartzo como constituinte principal, acompanhado por hematite e mulite cujos picos principais ainda não estão bem definidos. Em certos casos poderá ter feldspato K ou cristobalite se a percentagem de ilite for relativamente reduzida e/ou for muito rica em quartzo. Para além do quartzo, apenas a 1200 °C pode esperar-se a formação de mulite bem cristalizada e de hematite.
2. Nas unidades de Arenitos de Silves (Triásico), de Pelitos de Silves (Triásico-Hetangiano) e do Complexo vulcano-sedimentar (Hetangiano) existe geralmente dolomite em proporções muito variáveis sendo esperados diversos minerais de alta temperatura. As paragéneses podem variar de gelenite-akermanite + diópsido + anortite, se a dolomite for reduzida, ou de gelenite-akermanite + diópsido + enstatite, se for moderada, ou ainda gelenite-akermanite + diópsido + periclasa + forsterite, se for abundante, ou, ainda, gelenite-akermanite + diópsido + periclasa + forsterite + monticelita + espinela, caso a dolomite seja o principal constituinte. Pontualmente, podem ser encontradas amostras com dolomite nas unidades margosas do Cretácico e do Jurássico superior (Oxfordiano).
Nestas três unidades podem existir, mais raramente, argilas em que o único carbonato é a calcite, embora, em pequenas percentagens, pelo que menos frequentemente pode ser esperada a paragénesis gelenite + volastonite + anortite. A presença de larnite, que é sugestiva de grandes quantidades iniciais de calcite, é muito pouco provável e, a ocorrer, será mais vulgarmente nas argilas do Complexo vulcano-sedimentar, uma vez que este tem uma mineralogia muito heterogénea por poder englobar vários tipos de sedimentos, como é o caso, por exemplo, da amostra SCB3 deste estudo (veja-se Fig. IV.12).

3. As unidades margosas do Jurássico e do Cretácico são fundamentalmente constituídas por elevadas percentagens de calcite pelo que a associação mineralógica esperada nos espécimes aquecidos entre 900–1100 °C é a de gelenite + volastonite + larnite.

Outra informação que poderá ter interesse para comparação com as cerâmicas arqueológicas é a relação da mineralogia com a cor e com a temperatura de queima.

A cor das pastas é um dos parâmetros mais comuns na classificação de cerâmicas arqueológicas utilizando a classificação de Munsell. No entanto, nas cerâmicas antigas, a cor pode ser não só devida a diferenças na composição, mas também motivada pelos procedimentos de aquecimento ou pelas condições de enterramento que podem alterar a mineralogia e, portanto, também a sua cor (Molera *et al.*, 1998; Rice, 1987).

A variação de cor evidenciada pelas diversas amostras aquecidas a diferentes temperaturas pode ser observada no anexo A-V.

A cor das argilas durante o aquecimento deve-se às impurezas que contém (sílica, carbonatos, oxi-hidróxidos de ferro, matéria orgânica, etc.), às condições de aquecimento em termos de oxi-redução, à temperatura e à granulometria das impurezas.

As amostras estudadas foram cozidas em ambiente oxidante pelo que apenas poderão ser referidas as variações de cor das matérias primas do Algarve nesse ambiente. Além disso, foram finamente moídas antes de submetidas a aquecimento, o que também influencia a cor e que deverá ser tido em atenção se num futuro se proporcionar a comparação com cerâmicas arqueológicas do Algarve.

O óxido de Fe (Fe_2O_3) é o principal agente cromático dando tons vermelhos em ambiente oxidante. No entanto, outros constituintes poderão interferir na cor final. Apresentam-se em seguida referências às variações de cor com a temperatura para vários grupos de amostras:

1. Nas amostras sem carbonatos (BSJc1, Va2, Va4, PA2, Ba3) as percentagens de Fe variam de 7 a 9 %, com excepção da amostra Va4 em que é apenas de 2 %. Em geral o ferro está na goetite, que rapidamente se transforma em hematite com o aquecimento, o que, aliado à ausência de CaO leva a que se obtenha cores vermelhas que vão escurecendo com o aumento da temperatura de queima, independentemente da cor original. Apenas na amostra Va4 se produziu um tom claro, amarelado. Tal facto deve-se ao baixo teor em Fe e, consequentemente, baixo Fe_2O_3 que, aliado à riqueza em alumina, conduz à formação de uma solução sólida de Fe_2O_3 em mulite, cuja presença, portanto, é responsável pela cor amarelada obtida.
2. No caso das argilas calcárias, o CaO tem poder branqueador quando existente em quantidades significativamente superiores às do Fe_2O_3 . Se a percentagem de Fe for superior a 5 % produz-se inicialmente uma cor vermelha que se vai tornando mais

alaranjada a temperaturas intermédias e finalmente amarelada a 1000 °C e a 1100 °C (são exemplos a amostra Te2 ou SG2). Se for inferior a 5 %, a cor pode escurecer até laranja ou creme escuro, mas, a temperaturas intermédias, vai clareando até amarelo claro (FS5 e Sg1).

3. As amostras do Triásico-Hetangiano contêm hematite na constituição original, o que explica a sua cor vermelha original. Contêm igualmente carbonatos, embora geralmente em quantidades insuficientes para o branqueamento, razão por que evidenciam vários tons de vermelho, que tendem a escurecer a temperaturas mais elevadas. São exemplos desta situação as amostras Es2, BSJ1, Ale e FS6.

Em resumo, neste estudo sobre as transformações mineralógicas sofridas pelas matérias primas argilosas do Algarve foram obtidas conclusões importantes no que respeita à sua aplicação em estudos futuros. Tal deve-se ao facto de ter sido possível determinar ou explicar a razão de formação de novas fases minerais relacionada com a mineralogia inicial, não só com o tipo de minerais presentes mas também com a proporção em que se observam nos materiais originais, bem como foi possível balizar as temperaturas de ocorrência dos diversos minerais neoformados. Deste modo pode estabelecer-se, para os diversos tipos de depósitos argilosos do Algarve, associações minerais de alta temperatura típicas ou pelo menos as associações que são mais frequentemente esperadas e aquelas que, com certeza, não ocorrem em dado depósito. Por exemplo, a presença de mulite em determinada cerâmica exclui à partida a utilização de matérias primas das unidades triásicas ou jurássicas, ou, como é outro exemplo, a presença de minerais como forsterite, diópsido ou monticelite indica grande probabilidade de utilização de argilas das unidades triásicas.

O estabelecimento das novas associações mineralógicas criadas pelas mudanças de fase nos minerais presentes nos materiais argilosos da Região do Algarve permitirá, assim, a criação de uma base de dados com utilidade em estudos futuros de comparação com cerâmicas arqueológicas. Será, então, possível inferir proveniências e definir grupos de referência fundamentais para estudos de arqueometria de cerâmicas, sobretudo quando aliada às inferências geoquímicas.

V. 2 TRANSFORMAÇÕES GEOQUÍMICAS

Nesta secção da geoquímica em que se compara a composição das matérias primas argilosas antes e depois de testes de aquecimento progressivo em ensaios de reconstituição cerâmica, pretende-se averiguar qual o efeito da temperatura na variação da concentração dos elementos químicos. Este tipo de abordagem tem grande importância para estabelecer quais os elementos que não devem ser considerados em estudos de comparação química entre cerâmicas e possíveis matérias primas para determinação de proveniências, uma vez que a sua concentração está diminuída nas cerâmicas pelo simples facto de elas terem sido aquecidas volatilizando esses elementos.

As análises químicas foram obtidas por fluorescência de raios X para determinação dos elementos maiores, e por activação neutrónica para a obtenção dos elementos traço.

Uma vez que os testes de aquecimento foram efectuados a 15 amostras de argila e que cada amostra se subdividiu em mais 9, correspondentes às 9 temperaturas a que foram aquecidas, e tornando-se desnecessário e demasiado moroso e dispendioso efectuar 135 análises químicas, foram seleccionadas amostras de argila em número mais restrito e apenas algumas temperaturas de cozedura dentro da gama analisada.

As amostras eleitas provêm de níveis argilosos de diferentes idades e localizações, representando a tendência geral da variabilidade química das argilas do Algarve, estando contempladas as principais características observadas na mineralogia. Foram escolhidas amostras com percentagens variáveis ou nulas de carbonatos, com hidróxidos ou óxidos de ferro (goetite e hematite) ou sem estes minerais, amostras com maior componente arenosa ou argilosa, etc.

Para a fluorescência de raios X foram consideradas 14 amostras de materiais argilosos aquecidos às temperaturas de 300 °C, 500 °C, 900 °C e de 1100 °C, num total de 56 sub-amostras. Para as análises obtidas por activação neutrónica foram usadas 9 amostras submetidas às mesmas 4 temperaturas, a que se adicionou ainda uma amostra não aquecida do material argiloso original. Em duas amostras, Te2 e Va2, foi possível uma análise mais detalhada às temperaturas de 300 °C, 500 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e de 1100 °C. No total foram analisadas 50 sub-amostras.

O diferente número de amostras analisado pelas duas técnicas não se prende com qualquer critério metodológico em especial, mas com as condicionantes (tempo, disponibilidade de equipamento, etc.) que por vezes surgem e que da melhor ou pior maneira têm que ser ultrapassadas, de modo a que a tese pudesse ser redigida em tempo útil. Obviamente deveria existir correspondência entre as amostras analisadas pelos dois métodos, mas em vez de considerar apenas os dados em que essa correspondência existe, considerou-se preferível aproveitar a informação que estava disponível.

A perda ao rubro (P.R.) (Fig. V.57) representa, geralmente, a perda de peso da amostra devida à volatilização da água e dos componentes orgânicos e da desidroxilação dos minerais argilosos. Nas amostras carbonatadas, a perda ao rubro está também nitidamente associada à decomposição dos carbonatos, como é evidenciado pelo seu elevado valor, na ordem dos 27 %, nas duas amostras mais carbonatadas (FS5 e Te2), bem como pela forte correlação positiva existente entre ela e as concentrações de CaO+MgO (veja-se Fig. IV.43 da secção IV.3.2.1.2). Os valores de CaO+MgO apresentados na Fig. V.57 para cada amostra, representam a proporção aproximada de carbonatos (calcite + dolomite), uma vez que a percentagem destes elementos nos silicatos é muito reduzida, como se observou na secção IV.3.2.1.2.

Como é posto em evidência por Cogswell *et al.* (1996), a perda ao rubro da argila aquecida a diferentes temperaturas atinge um patamar a 700 °C, valor acima do qual não ocorre significativa perda de peso. A 1100 °C, como se observa na Fig. V.57, já não se verifica qualquer valor. Isto significa que a massa analisada das amostras aquecidas a baixas temperaturas corresponde não só a elementos químicos, mas também a água, matéria orgânica e outros elementos voláteis, enquanto as amostras aquecidas acima de 700 °C têm,

para a mesma massa, maior concentração em elementos químicos. Por esse motivo, as análises químicas das amostras com diferentes graus de aquecimento não devem ser directamente comparadas, já que, a maiores temperaturas, tendem a estar enriquecidas em toda a gama de elementos. Este efeito é tanto maior quanto maior for a perda ao rubro da amostra natural (não aquecida), sendo as amostras carbonatadas que apresentam um efeito mais intenso, como visto anteriormente. Esse enriquecimento é mostrado na Fig. V.58 para a amostra Te2 através da normalização dos valores de cada elemento nas argilas aquecidas relativamente à argila original.

Por isso, as sub-amostras de diferentes temperaturas de cada amostra foram normalizadas pelo valor da sub-amostra aquecida a 1100 °C que representa o estado em que não há variação de peso, de modo a poder comparar-se a composição química das várias sub-amostras.

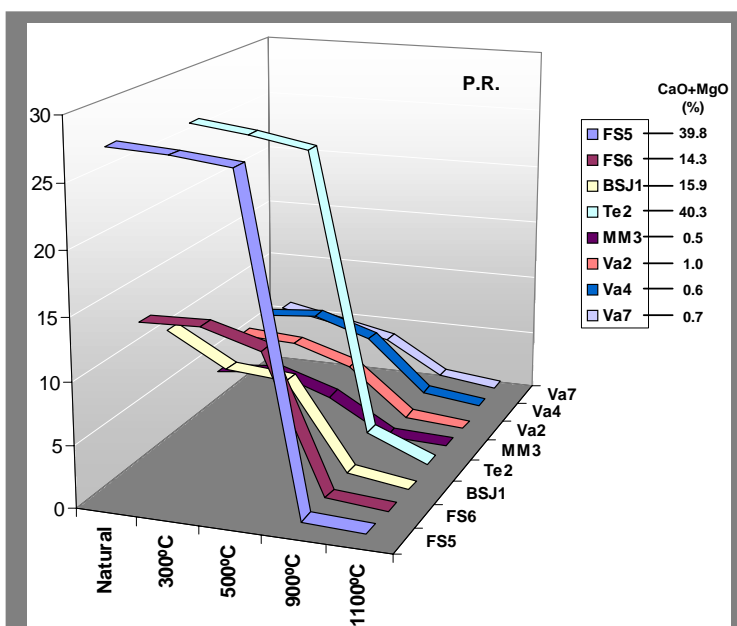


Fig. V.57 - Variação da perda ao rubro (P.R.) com a temperatura para várias amostras. Evidencia-se a relação entre a intensidade da variação e a abundância de carbonatos nas amostras, dadas pelos parâmetros químicos (CaO+MgO).

Feita a normalização foi ainda necessário excluir alguns valores de concentração anómala que por vezes ocorreram de forma sistemática na mesma sub-amostra em vários elementos, como foi o caso da Te2 a 900 °C. Pelo menos nalguns casos, o erro deveu-se a um mau contorno do pico no espectro gama, tornando difícil a execução do programa para medir a sua área e, assim, proceder à quantificação do elemento correspondente.

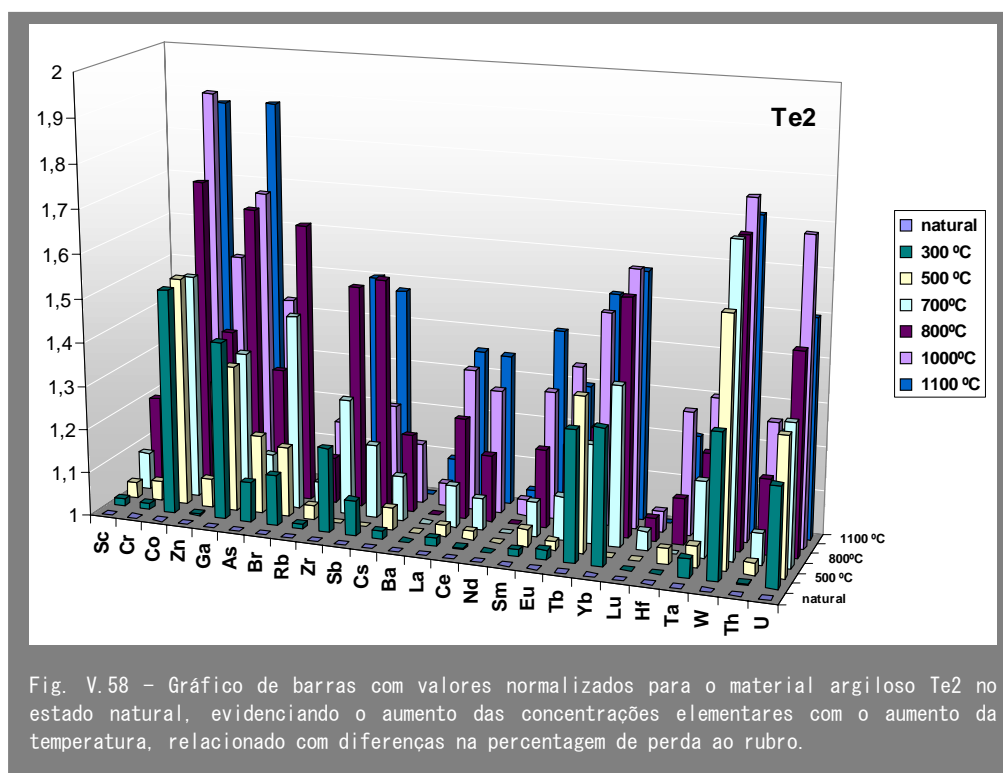


Fig. V.58 – Gráfico de barras com valores normalizados para o material argiloso Te2 no estado natural, evidenciando o aumento das concentrações elementares com o aumento da temperatura, relacionado com diferenças na percentagem de perda ao rubro.

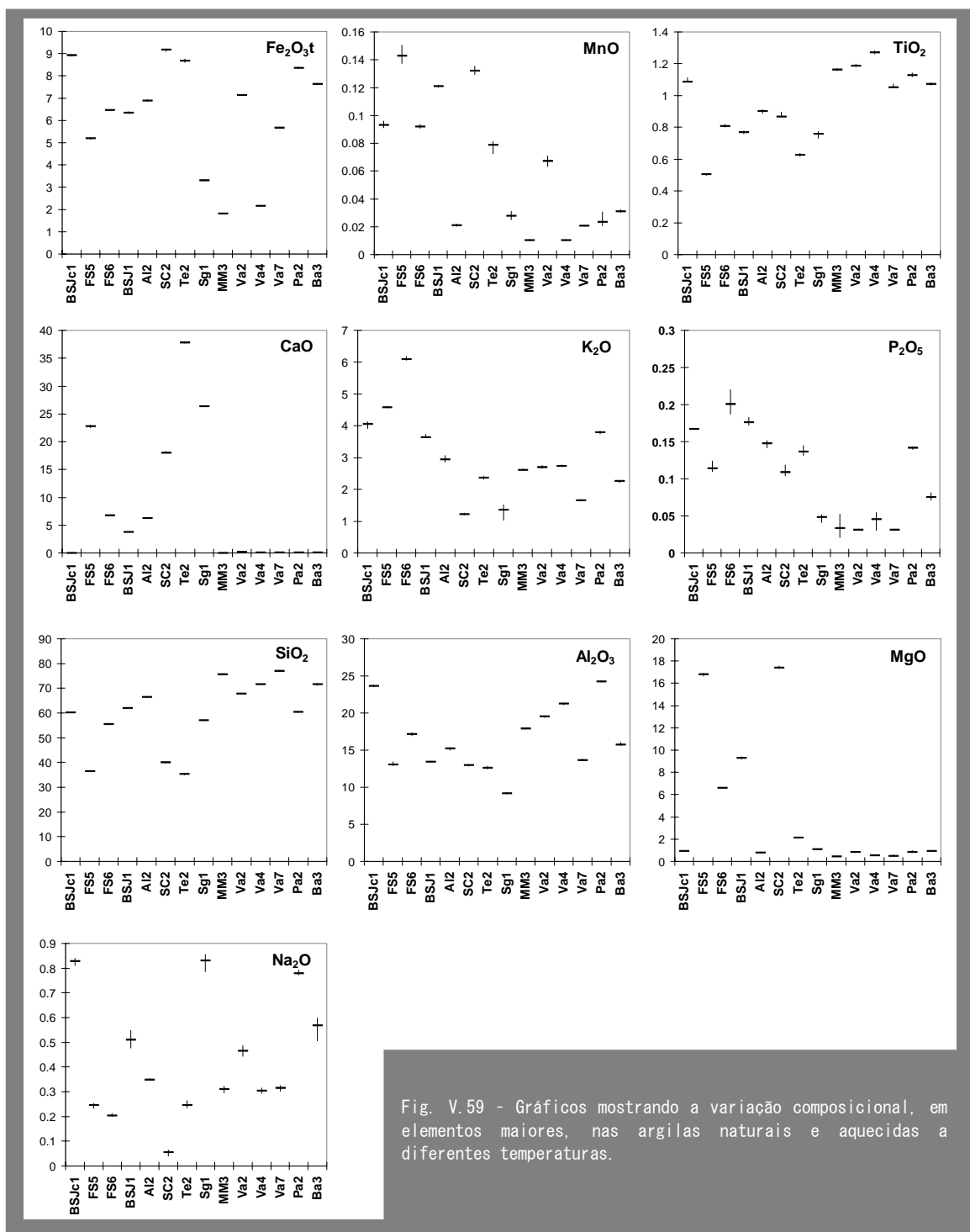
Para a escolha dos elementos anómalos (*outliers*) realizou-se, para cada grupo de sub-amostras aquecidas, gráficos de barras de modo a poder obter-se uma visualização rápida de valores claramente destacados do conjunto. Em seguida calculou-se a média para cada grupo de sub-amostras excluindo os valores supostamente anómalos, a que se seguiu a razão entre a média e cada um desses valores anómalos. Desta forma, foi possível ter uma ideia da variação dos valores em relação à média do grupo. A simples análise do desvio-padrão não é suficiente porque os valores das concentrações elementares estão em ordem de grandeza muito diferente.

Para evitar a evitar a exclusão de

Quadro V.2 – Selecção de valores anómalos por razões média/valor anómalo superiores a 1.4. As setas indicam concentração do elemento acima ou abaixo da média.

Sub-amostra	Elemento	Média/valor anómalo
FS5 500 °C	Zr	1.4 ↑
FS5 500 °C	Ta	1.7 ↓
FS6 500 °C	Lu	3.5 ↓
SC2 1100 °C	Zn	2.2 ↓
SC2 1100 °C	Ba	1.6 ↑
Te2 900 °C	Ga	2.0 ↑
Te2 900 °C	As	1.9 ↑
Te2 900 °C	La	1.9 ↑
Te2 900 °C	W	1.6 ↑
Te2 900 °C	U	2.1 ↑
Va4 900 °C	Zn	1.4 ↑

valores que resultassem da própria imprecisão do método de análise, factor que também se pretendia averiguar, os valores que apresentassem uma razão superior a 1.4 (quer para cima, quer para baixo da média) foram considerados anómalos (Quadro V.2). Considerando o número de elementos analisados e o número de sub-amostras em que as concentrações elementares foram determinadas, concluiu-se que os valores anómalos assim obtidos correspondem a 0.9 % dos resultados.



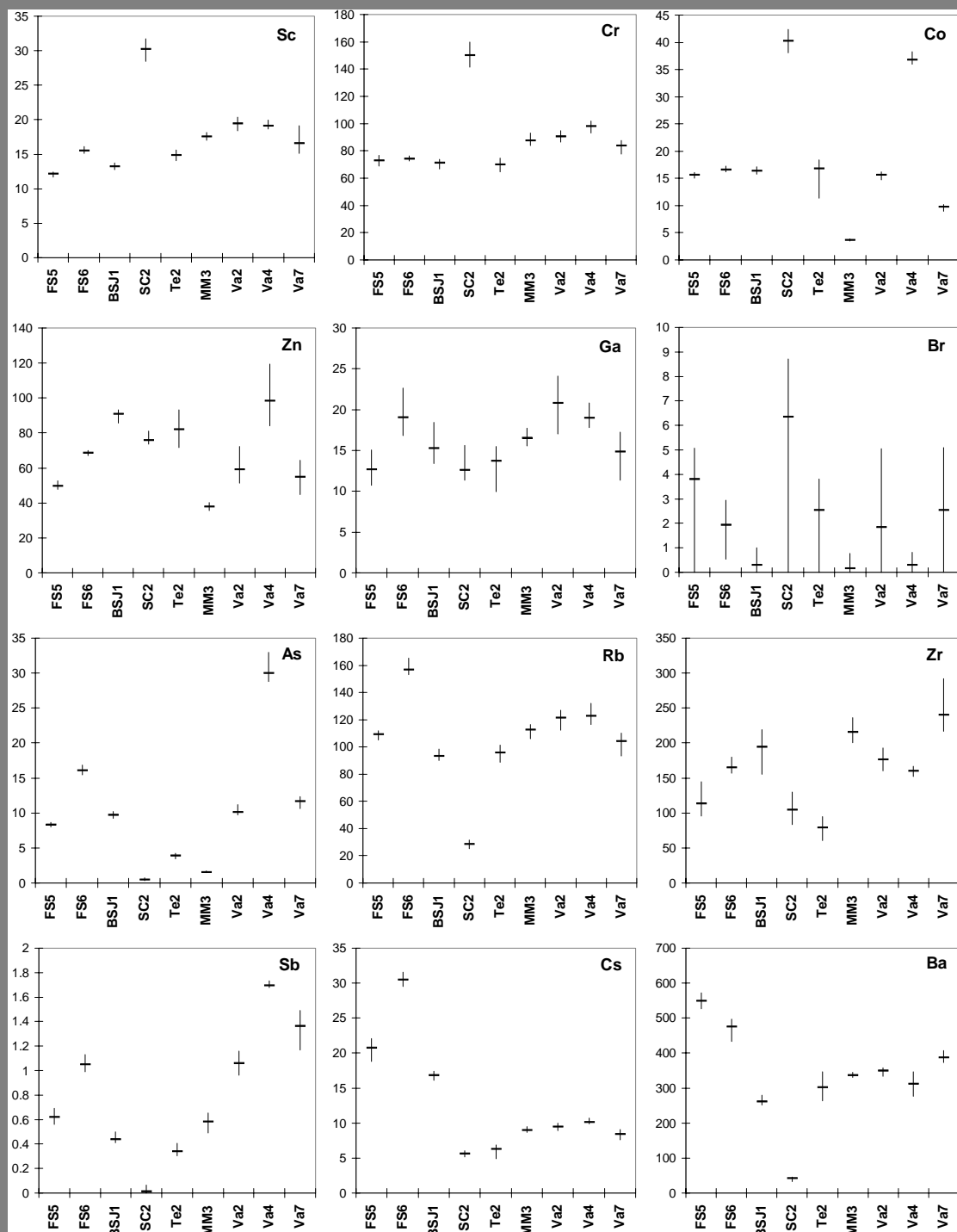


Fig. V.60- Gráficos mostrando a variação composicional em elementos traço nas argilas naturais e aquecidas a diferentes temperaturas.

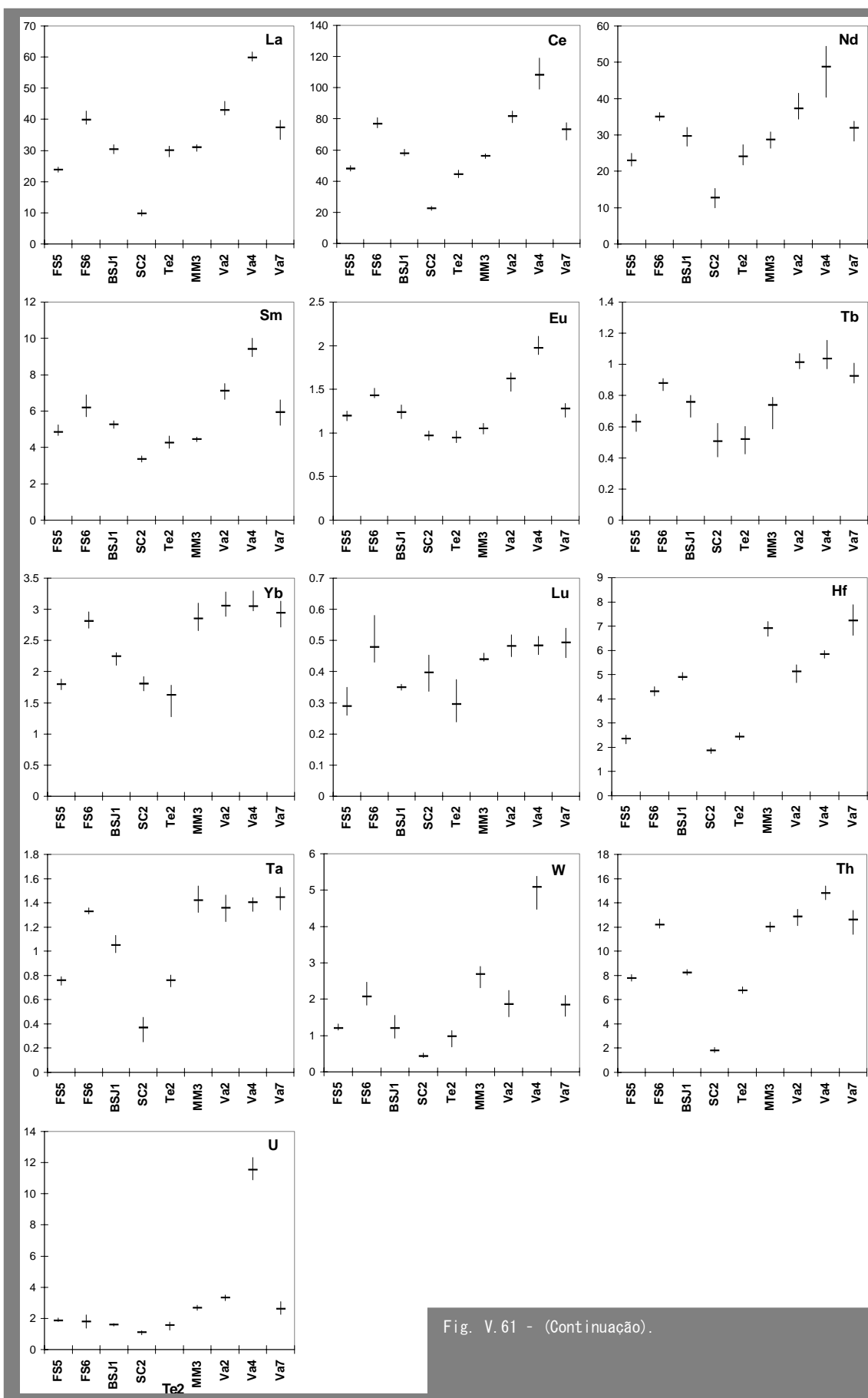


Fig. V.61 - (Continuação).

Os resultados obtidos são graficamente apresentados em seguida (Fig. V.59, Fig. V.60 e Fig. 61), onde a linha horizontal significa o valor médio de determinado elemento para cada amostra, e representando os traços verticais a amplitude da variação da concentração do elemento nas várias sub-amostras aquecidas às diversas temperaturas, estabelecida pela diferença entre as concentrações máxima e mínima do elemento na amostra em causa.

Considerando que, para a realização dos testes de aquecimento, se partiu de uma porção de amostra moída e homogeneizada, e que as técnicas analíticas usadas na determinação dos elementos químicos fornecem resultados com boa precisão e exactidão, as variações nas concentrações dos elementos devem essencialmente ser motivadas pelo único factor visivelmente variante, que é a temperatura, a qual pode originar a volatilização de certos elementos.

O facto de os ensaios de reconstituição cerâmica, através do aquecimento de pastilhas prensadas de argila a diferentes temperaturas, se ter processado em condições atmosféricas oxidantes, transforma o estudo da sua composição química numa óptima oportunidade para observar os efeitos da volatilização, o que foi reforçado com o facto de se ter utilizado toda a pastilha moída sem rejeitar a superfície externa, onde os efeitos da volatilização estão concentrados (Cogswell *et al.*, 1996).

No Quadro V.3 apresenta-se os pontos de ebulição de todos os elementos analisados, realçando a sombreado aqueles que possuem um ponto de ebulição inferior à máxima temperatura de aquecimento atingida neste estudo (1100 °C). Esses elementos, de mais baixo ponto de ebulição, são os que têm maior probabilidade de apresentar variações significativas na sua concentração.

Da análise dos gráficos da Fig. V.59 observa-se que, no conjunto das amostras consideradas, os elementos maiores são praticamente invariáveis com o aquecimento. Mesmo o K, o Na e sobretudo, o P que apresentam pontos de ebulição relativamente baixos, não apresentam variações significativas.

Relativamente aos elementos traço (Fig. V.60 e Fig. 61), as variações observadas em elementos de alto ponto de ebulição não são consistentes no grupo de amostras estudado, verificando-se serem muitas vezes diminutas numas, e com variação algo acentuada em uma ou em poucas amostras. Este tipo de variação sugere imprecisões na

Quadro V.3 - Pontos de ebulição dos elementos analisados.

Elemento	Ponto de Ebulição (°C)
Fe	2750
Mn	1962
Ti	3315
Ca	1484
K	774
P	280
Si	2355
Al	2467
Mg	1090
Na	883
Sc	2832
Cr	2672
Co	2870
Zn	907
Ga	2403
Br	59
As	613
Rb	688
Zr	4377
Sb	1750
Cs	678
Ba	1140
La	3469
Ce	3257
Nd	3127
Sm	1900
Eu	1597
Tb	3041
Yb	1466
Lu	3315
Hf	5400
Ta	5425
W	5660
Th	4790
U	3818

análise que podem ser motivadas quer por alguma heterogeneidade da amostra inicial que pode sempre persistir, por mais que sejam as tentativas de homogeneização, quer por erros analíticos associados às técnicas de análise, embora as técnicas escolhidas forneçam elevado grau de precisão e de exactidão dos resultados.

Se fossem efectuadas análises a várias réplicas de cada sub-amostra, como é apresentado no trabalho de Cogswell *et al.* (1996), poderia alcançar-se um melhor conhecimento da gama de variação para cada elemento associado a questões de erro analítico. No entanto, tal procedimento iria aumentar grandemente o número de análises químicas o que, além de muito moroso, não é financeiramente exequível tendo em vista os objectivos deste trabalho.

Assim, considerou-se que as variações observadas na concentração dos elementos só são consequência efectiva das temperaturas de cozedura a que as diversas sub-amostras foram sujeitas, quando se verifica uma tendência de diminuição na concentração elementar com o aumento da temperatura, indicando a ocorrência de volatilização.

Por exemplo o elemento Ga tem um ponto de ebulição elevado (2403 °C), mas apresenta uma variação significativa na maioria das amostras analisadas. No entanto, como se pode observar na Fig. V.62, não existe uma relação entre essa variação e as temperaturas a que as sub-amostras foram aquecidas.

Dentre os elementos traço que apresentam um ponto de ebulição relativamente baixo (Zn, Br, As, Rb, e Cs), observa-se que o As, o Rb e o Cs não apresentam variação significativa, que o Zn varia em algumas amostras e que o Br apresenta uma variação consistente em todas elas, com uma amplitude tanto mais elevada quanto maior for a concentração do elemento, tendo a concentração mínima atingido um valor muito próximo de zero ou mesmo zero.

A Fig. V.63 mostra bem o distinto comportamento do Zn e do Br em relação à temperatura, pois que no primeiro caso não há relação evidente e, no segundo, a partir de certa temperatura, observa-se uma diminuição acentuada na concentração do elemento que indica a sua volatilização.

Em todas as amostras, o Br tende a diminuir com o aumento da temperatura e desaparece geralmente a 900–1000 °C. A 1100 °C, apenas uma amostra (FS6) apresenta vestígios de Br, tendo este elemento desaparecido em todas as outras. Este

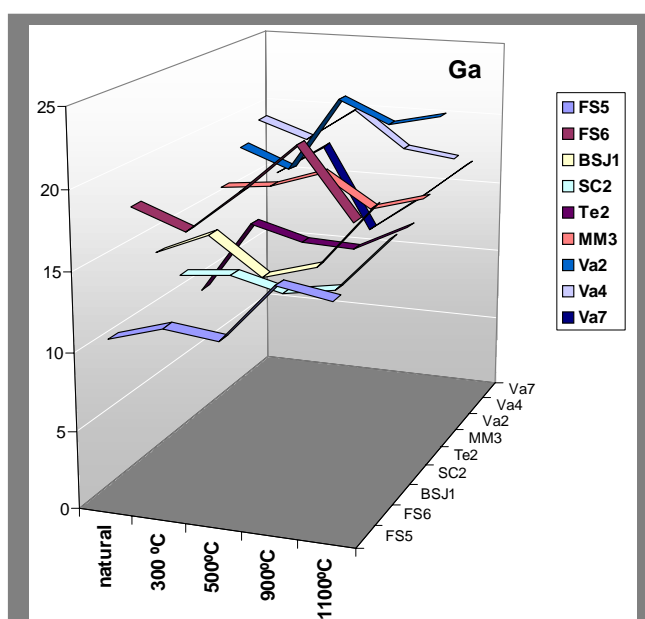
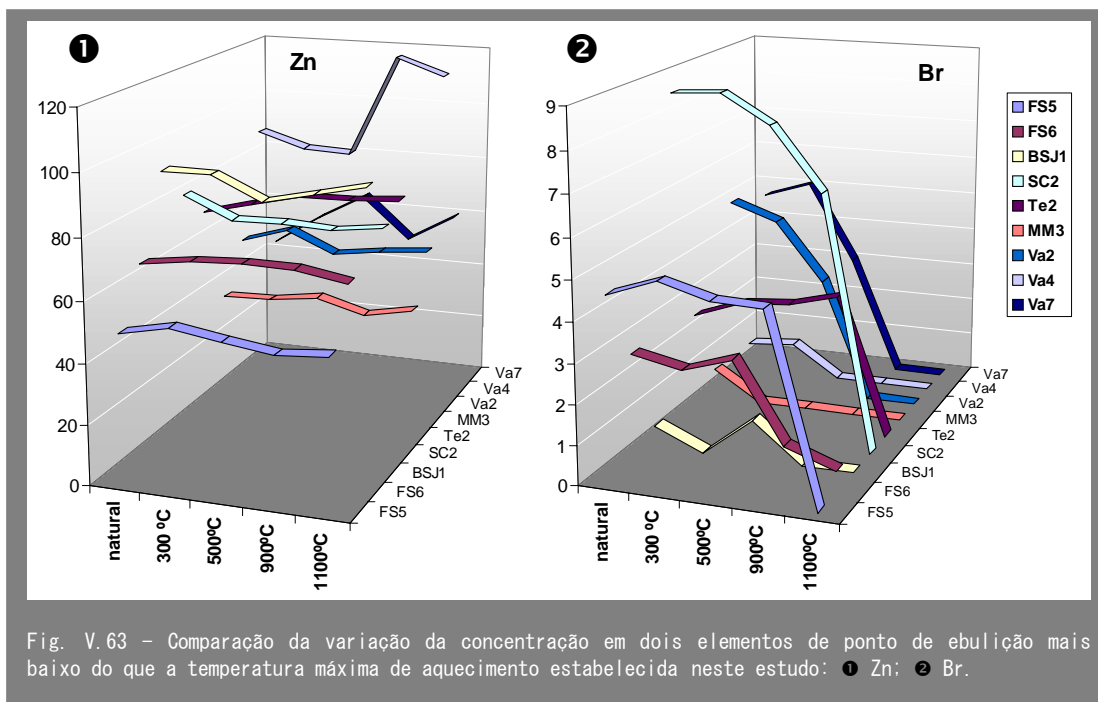
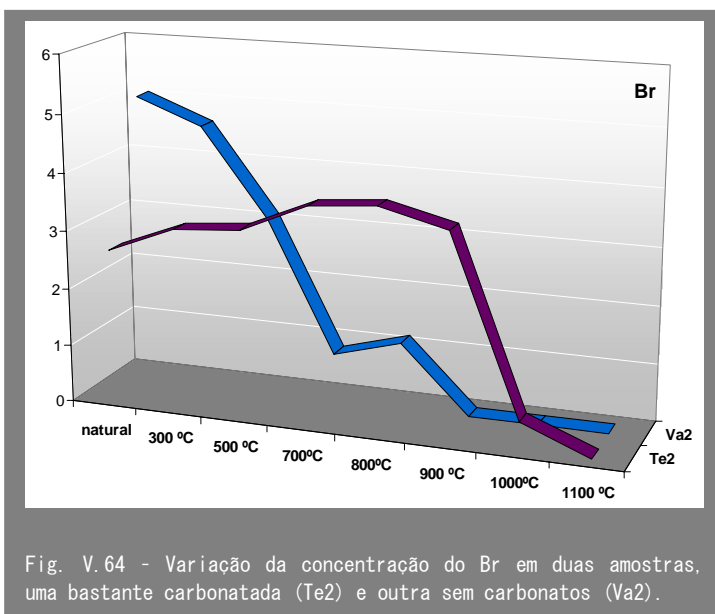


Fig. V.62 – Gráfico mostrando a variação do Ga com a temperatura, nas várias amostras analisadas.

comportamento do Br, diferente de todos os outros elementos, é explicado pelo facto de o seu ponto de ebulição ser consideravelmente mais baixo (de apenas 59 °C). Existem já trabalhos que referem o efeito da temperatura de cozedura na concentração do Br devido a volatilização, nomeadamente Perlman & Asaro (1969), Rye & Duerden (1982) e Cogswell *et al.* (1996).



Nas amostras Te2 e Va2 (Fig. V.64) foi possível estudar a variação entre a concentração do Br em 8 sub-amostras depois de aquecidas a 300 °C, 500 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e a 1100 °C, e a da argila inicial não aquecida. Observou-se que a volatilização do Br não ocorreu a partir de uma temperatura específica, igual para os dois tipos de amostras. Na amostra Va2 a concentração do Br teve, desde o início, uma variação com tendência decrescente com o aumento da temperatura, tendo ocorrido uma quebra significativa entre os 500 °C e 700 °C e desaparecendo por completo a 900 °C. Por outro lado, na amostra Te2 a concentração do Br só parece ser afectada pela temperatura



entre os 900 °C e os 1000 °C, sofrendo uma quebra brusca, mas só desaparecendo por completo a 1100 °C.

A grande diferença composicional entre as duas amostras é a presença de abundantes carbonatos (calcite) na amostra Te2, que estão ausentes na Va2, o que se traduz na elevada concentração de cálcio na primeira e a sua quase inexistência na segunda, como se pode ver na Fig. V.59. Observando novamente a Fig. V.63 verifica-se que outras amostras bastante carbonatadas — FS5 (com dolomite) e SC2 (com dolomite e calcite) — apresentam o mesmo decréscimo brusco em Br do que a Te2 a partir dos 900 °C. Por outro lado, as amostras sem carbonatos (MM3, Va4 e Va7) para além da Va2, apresentam um decréscimo do Br a menores temperaturas, com volatilização completa em todos os casos, pelo menos a 900 °C.

Desta forma, a volatilização do Br nas amostras carbonatadas parece estar associada ao processo de decomposição dos carbonatos com libertação de grandes quantidades de CO₂ da amostra e que ocorre por volta dos 800 °C, como evidenciam as curvas de análise térmica apresentadas na secção V.1.

As conclusões retiradas deste estudo geoquímico sobre os materiais argilosos aquecidos em que se simulou o processo de cozedura cerâmico, são importantes quando se pretende comparar a composição química das matérias primas com fragmentos cerâmicos arqueológicos. Estes são constituídos fundamentalmente por argilas que podem ter componentes não plásticos associados, que foram cozidas a temperaturas suficientes para a formação de corpos resistentes e que podem ser mais altas ou mais baixas consoante o objectivo a que a peça se destina e as condições tecnológicas de fabrico.

Os estudos arqueométricos de proveniência baseiam-se fundamentalmente na análise geoquímica multivariada, em que a composição dos fragmentos arqueológicos é comparada com prováveis matérias primas (depósitos argilosos) utilizadas na sua produção, para poder formar grupos consistentes de correlação que permitam inferências sobre a sua proveniência. Só é possível alcançar este objectivo se houver suficiente confiança de que os elementos analisados nos fragmentos arqueológicos representam, de facto, a composição das matérias primas. Ou seja, há que ter a garantia de que o aquecimento a que os fragmentos foram sujeitos não provocou alterações significativas na concentração dos seus elementos.

O estudo aqui efectuado pretende ajudar a estabelecer os elementos que podem ser utilizados numa análise estatística comparativa entre matérias primas e fragmentos arqueológicos, bem como os elementos que, por serem fortemente influenciados pela temperatura de cozedura, não devem fazer parte da base de dados a partir da qual se procura estabelecer equivalências de assinaturas geoquímicas entre argilas e fragmentos cerâmicos.

Por tudo o que antecede, é óbvio que, quando o objectivo do estudo é a determinação da proveniência dos materiais argilosos utilizados no fabrico de peças cerâmicas, o bromo é um elemento a evitar na análise estatística.

Embora se sugira que o bromo não deve ser utilizado como elemento indicador de proveniência dada a sua volatilização durante a cozedura das peças cerâmicas, não se quer dizer que não deva ser analisado. De facto, como é referido em Prudêncio *et al.* (2005), o Br ocorre frequentes vezes em peças cerâmicas e a sua concentração pode dar indicações importantes acerca da utilização das peças e do ambiente pós-deposicional. Trata-se de um elemento geralmente relacionado com a matéria orgânica em produtos de alteração das rochas e dos solos, que está concentrado na água do mar e em águas hidrotermais, e que pode ser incorporado e fixado nas pastas cerâmicas, durante o seu enterramento, manuseamento ou utilização.

Esta informação é válida quando se analisa uma peça de argila aquecida ou um fragmento cerâmico como um todo, em que, nesse caso, só o Br pode ser considerado volátil. No entanto, neste estudo não foram analisadas as variações na concentração dos elementos entre o centro e a periferia dos fragmentos, isto é, certos elementos podem não ter realmente chegado a volatilizar do corpo cerâmico, mas podem ter migrado e apresentar-se concentrados nos bordos dos materiais.

Quanto a outros elementos para além do bromo, quaisquer variações obtidas na sua concentração em sub-amostras aquecidas a diferentes níveis térmicos terão outra causa que não a temperatura.

Quando o método utilizado na análise fornece resultados com boa precisão, a variação obtida entre as várias sub-amostras deve ser muito diminuta, ou seja, as linhas verticais do gráficos das figuras V.59, V.60 e V.61 devem ser pequenas. A essa eventualidade de tal variação ser acentuada e sistemática nas várias amostras estudadas indica que o método utilizado não é, provavelmente, muito preciso na determinação desse elemento. Quando a linha vertical é geralmente pequena e apenas numa ou noutra amostra é acentuada, terá, muito provavelmente, ocorrido um erro pontual na análise efectuada nessa amostra. Esse erro pode ser um erro humano (na pesagem, na leitura ou na transferência de valores após a sua medição, etc.) ou devido a certa heterogeneidade da própria amostra.

Se a variação está associada a uma precisão não excelente do método é necessário ter cuidado quando se usa os valores desses elementos para tentar estabelecer indicadores geoquímicos entre grupos de referência de matérias primas ou de cerâmicas arqueológicas. A observação das figuras V.59, V.60 e V.61 mostra que o caso mais problemático e talvez pior de precisão na sua determinação é o Ga.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Nas próximas linhas sintetiza-se as principais conclusões que foram sendo obtidas no decurso deste estudo, da interpretação dos resultados granulométricos, geoquímicos e mineralógicos das matérias primas argilosas e dos ensaios de reconstituição cerâmica.

Em cada conclusão parcial que segue refere-se, entre parêntesis, as secções onde estão expostos, de forma detalhada, os fundamentos das ideias aqui resumidas, bem como as referências bibliográficas tidas como pertinentes.

VI.1 MATÉRIAS PRIMAS ARGILOSAS

Partindo do princípio de que existe uniformidade nas características químicas e mineralógicas numa mesma unidade geológica formada em determinadas condições ambientais e tectónicas, e de que as principais diferenças devem ser encontradas entre unidades distintas, a análise dos resultados foi efectuada considerando diversos grupos desde o início. Esses grupos, em alguns casos, correspondem a amostras da mesma unidade, mas noutros, a uma associação de várias unidades de um certo período de tempo geológico. Tal deveu-se ao facto de as próprias características dos níveis argilosos e a sua distribuição pela região Algarvia terem condicionado a amostragem, razões por que existem unidades onde foi recolhido um número significativo de amostras, enquanto outras unidades estão mal representadas, não fazendo, por isso, sentido incluí-las num grupo à parte.

Em seguida, considerou-se em geral os grupos designados, não de forma rígida, mas formados consoante os elementos disponíveis e as próprias características que iam sendo definidas em cada uma das áreas de obtenção dos resultados:

- Um grupo de argilas residuais resultantes da argilização do soco Carbonífero que constitui a principal fonte de sedimentos para a bacia. Engloba duas unidades do *Flysch* do Baixo Alentejo (Formação de Brejeira e Formação de Mira).
- A série triásica caracterizada por sedimentos vermelhos (unidades de Arenitos de Silves e de Pelitos, calcários e evaporitos de Silves) que constitui o preenchimento inicial da bacia, foi por vezes considerada como um todo, como na análise geoquímica, ou separadamente, como se verificou com mais frequência. A separação destas unidades resultou do facto de que, embora composicionalmente semelhantes, a unidade de arenitos é relativamente pobre em níveis argilosos, pelo que, em geral, não constitui um bom reservatório de matéria prima argilosa. Pelo contrário, a unidade de pelitos é uma das principais fontes de argila do Algarve, interessando a sua caracterização como unidade individual e por isso se recolheu um número de amostras mais significativo.
- A unidade do Complexo vulcano-sedimentar do Jurássico inferior (Hetangiano), pelas suas características de mistura, uma unidade particular, que pode apresentar uma ampla variação dos seus constituintes mineralógicos e químicos e que foi normalmente considerada como um grupo distinto, apesar da sua forte associação com as unidades triásicas que constituem a principal fonte dos sedimentos incorporados na unidade.
- O Jurássico é essencialmente calcário e margoso, com escassez de materiais fortemente argilosos. O reduzido número de amostras de argilas margosas e as semelhanças entre as suas características aconselharam o seu agrupamento, embora tenham sido colhidas em 3 unidades de idades diferentes.
- Do Cretácico, as duas unidades detríticas (Formação de Sobral e de fácies *wealdien*) são geoquímica e mineralogicamente semelhantes. Por isso, foram agrupadas. As unidades margosas, como estão escassamente representadas, houve, por vezes, necessidade de agrupá-las com as detríticas.
- As unidades Cenozóicas foram, muitas vezes, apresentadas em conjunto, especialmente as duas unidades do Quaternário (Casalheiras e terraços, e Areias e cascalheiras de Faro-Quarteira) por terem características mais semelhantes. As unidades miocénica e pliocénica foram frequentemente apresentadas em separado não só porque a mineralogia e a geoquímica revelou diferenças, como porque a

unidade pliocénica ocorre já posicionada noutro contexto em relação à Bacia Algarvia.

Posto que o presente estudo é maioritariamente descritivo e foca diversas áreas do conhecimento, procura-se, em seguida, não tanto concluir, mas tão-somente resumir as principais características tanto das matérias primas, como do seu comportamento pela acção da temperatura, sem, contudo, esquecer a sempre possível interligação das diferentes áreas do saber.

VI. 1. 1 GRANULOMETRIA

1. Considerando a classificação de Shepard (1954) para os sedimentos finos observou-se que, grosso modo, a granulometria dos sedimentos argilosos do Algarve corresponde mais frequentemente a argila siltosa e a silte argiloso. Os materiais mais finos, correspondentes a argilas propriamente ditas, foram encontrados nas unidades margosas do barreiro de Telheiro (em Santa Bárbara de Nexe - Estói), do Jurássico médio, e nas unidades margosas do Cretácico. Os materiais mais grosseiros foram observados nas unidades miocénica e quaternária, com elevada distribuição granulométrica e em amostras cretácicas detríticas, sobretudo da Formação de Sobral (IV.1).
2. Em relação à possibilidade e à adequação da aplicação dos materiais argilosos na indústria cerâmica, obteve-se, com base no diagrama de Winkler (1954), maior potencialidade para a tijoleira e mais raramente para a telha, no que concerne às unidades do Carbonífero, do Triásico e do Jurássico que, em média, são mais finas. No entanto, grande parte das amostras projecta-se fora dos campos de aplicação do diagrama, sendo resultante, principalmente, da elevada percentagem de fracção $< 2 \mu\text{m}$, o que sugere a necessidade de adição de outros componentes não plásticos para uma melhor adequação ao seu uso, o que geralmente se faz à custa de mistura com sedimentos mais arenosos.

Os materiais mais grosseiros do Cretácico podem ser considerados como tendo boa aplicação tanto no fabrico de tijoleira como no de telha; e os do Cenozóico podem ser aplicados na telha, mas, em geral, possuem reduzida fracção 2–20 μm ou, então, demasiado elevada fracção $< 2 \mu\text{m}$, o que os atira para fora dos campos de aplicação. Estes materiais correspondem frequentemente a areias com matriz argilosa, sendo abundantes granulometrias extremas, mas menos abundantes as intermédias (IV.1).

VI. 1. 2 MINERALOGIA

3. No que respeita à mineralogia de rocha total, as unidades do final do Triásico (arenitos e pelitos de Silves) caracterizam-se, de forma geral, pela presença de dolomite e de hematite que lhes confere a cor vermelha característica. As jurássicas, pela abundante presença de calcite, invariavelmente. Finalmente, as restantes, do Cretácico, do Cenozóico e do Carbonífero, mais semelhantes entre si, caracterizam-se, entre outros aspectos, pela presença de hidróxidos de ferro (goetite), denunciando condições deposicionais diferentes das unidades triásicas, cuja deposição ocorreu em ambiente oxidante.

4. As argilas residuais do Carbonífero, resultantes da alteração dos xistos e dos grauvaques, são fundamentalmente formadas por filossilicatos e por quartzo, contendo ainda diversos acessórios (feldspatos, anatase, rútilo e goetite). O principal mineral argiloso é a ilite bem cristalizada e de composição aluminosa e, em menor proporção, a clorite (rica em ferro) e a caulinite (IV.2.1.1).

Embora tivesse sido analisado um número restrito de amostras, as diferenças encontradas entre as duas formações (Brejeira e Mira) indicam que os materiais depositados na bacia podem ter parâmetros cristaloquímicos diversos como resultado de variações na natureza da área-fonte. As características da ilite sugerem, ainda, que os terrenos carboníferos foram sujeitos a vários processos desde uma diagénese avançada até um metamorfismo de muito baixo grau e, raramente, a metamorfismo de baixo grau (IV.2.3.1.1).

A ilite e a clorite foram interpretadas como sendo materiais detríticos, herdados dos xistos e dos grauvaques, e a caulinite como um mineral de neoformação em consequência de processos de hidrólise em ambiente continental com boa drenagem, o que indica forte alteração química em clima quente e húmido. A associação de minerais argilosos indicia forte influência de áreas emersas (IV.2.3.1.1).

5. Os materiais argilosos da unidade de Arenitos de Silves do Triásico superior são essencialmente formados por filossilicatos (quase exclusivamente ilite) e, por vezes, muito ricos em dolomite. Os acessórios são escassos e englobam hematite, feldspatos e anatase e raramente gesso. Correspondem à série detrítica, com representação a larga escala, usualmente designada por *red beds* (IV.2.1.2).

A unidade foi interpretada como tendo sido depositada em ambiente tectonicamente activo, associado ao início da fragmentação da Pangeia, condições que favorecem a formação dos minerais argilosos detríticos (ilite), cuja composição é explicada pela mineralogia da área-fonte (IV.2.3.1.2).

6. Os Pelitos de Silves, da passagem do Triásico superior ao Hetangiano, são essencialmente formados por filossilicatos mas contêm como importantes acessórios,

se bem que em quantidades muito variáveis, o quartzo e os carbonatos, principalmente a dolomite, embora também ocorra a calcite e, mais raramente, a ankerite. Como acessórios, contém feldspatos, óxidos de Ti, hematite e, por vezes, anidrite. O mineral argiloso principal é a ilite, contendo caulinite, clorite e esmectite subordinadas. Destaca-se a presença, embora rara, de clorite magnesiânica, de corrensite e de sepiolite (IV.2.1.3).

Assim, para além dos minerais detríticos herdados (ilite e clorite Fe) ocorrem minerais neoformados (esmectite, corrensite, sepiolite, clorite magnesiânica) de natureza marinha, originados num clima seco com períodos curtos muito pluviosos caracterizados por elevada evaporação. Este tipo de ambiente foi motivado pela fragmentação da Pangeia e pela consequente formação de mares epicontinentais, onde, à elevada temperatura continental, acrescia a influência do contacto da bacia incipiente com o mar (IV.2.3.1.3).

7. O complexo vulcano-sedimentar é composicionalmente muito variável, sobretudo no que concerne à proporção dos minerais constituintes. Em termos gerais, é composto por filossilicatos e por carbonatos (calcite e dolomite) e, como acessórios, pode conter quartzo, feldspatos e goetite. Os minerais argilosos principais são a ilite e a esmectite e, em menor proporção, a caulinite e a clorite (IV. 2.1.4).

A elevada percentagem de esmectites (por vezes, trioctaédricas magnesianas) encontrada em algumas amostras foi interpretada como um produto de alteração das cinzas vulcânicas em ambiente freato-magmático com elevada evaporação. Foi igualmente detectada a presença de paligorskite (ainda que numa amostra apenas), um mineral fibroso magnesiânico que pode igualmente ser gerado em ambientes de elevada evaporação. O complexo corresponde, portanto, ao episódio vulcânico que marca a fase de *rifting* continental e a abertura definitiva da bacia ao meio marinho (IV. 2.1.4 e IV.2.3.1.4).

8. As argilas margosas do Jurássico médio e superior são essencialmente constituídas por calcite, filossilicatos e quartzo, com plagioclase e anatase como acessórios. Os óxi-hidróxidos de ferro são raros. Cerca de 3/4 dos minerais argilosos correspondem à ilite e o restante à caulinite, à esmectite e à clorite (IV.2.1.5).

A esmectite foi interpretada como um mineral de neoformação marinha e os restantes como detríticos. A presença de caulinite — que sugere meteorização química de áreas emersas e que é maior nas amostras do Caloviano — foi explicada como sendo consequência da regressão marinha ocorrida do Caloviano superior ao Oxfordiano médio e da existência de condições quentes e pluviosas (IV.2.3.1.5).

9. As unidades detríticas do Cretácico (Formação de Sobral e de fácies *wealdien*) têm forte componente siliciclástica, com maior proporção de quartzo relativamente aos filossilicatos. Como acessórios, destaca-se a goetite, os feldspatos e os óxidos de

Ti. A mineralogia da fracção < 2 µm é essencialmente composta por ilite e por caulinite numa proporção de 2:1 (IV.2.1.6).

A associação mineralógica destas unidades constituída por ilite + caulinite e acompanhada por hidróxidos de ferro (goetite), representa uma fácies siderolítica típica geneticamente relacionada com a erosão e com o transporte de laterites em climas tropicais numa fase de regressão marinha e de instabilidade tectónica que produziu intensas descargas fluviais (IV.2.3.1.6).

10. As unidades de Cacela e da Guia, do Miocénico e do Paleogénico, respectivamente, têm, em média, maior proporção de quartzo do que de filossilicatos e, como acessórios, os feldspatos, a goetite e a anatase. Os minerais argilosos presentes são a ilite, a caulinite e a esmectite em proporções semelhantes (IV.2.1.7).

A deposição destes sedimentos terá ocorrido numa fase de estabilização do nível do mar e de sequência progradante, isto é, em ambiente marinho pouco profundo e sob influências continentais (como indica a presença de caulinite) e marinhas (que a presença de esmectite indicia). A caulinite constitui provavelmente um mineral proveniente da meteorização da cobertura siderolítica do Cretácico e transportado pelos rios, e a esmectite um mineral de neoformação marinha (IV.2.3.1.7).

11. As unidades do Pliocénico e do Quaternário são essencialmente formadas por quartzo e por filossilicatos, sendo o primeiro geralmente mais abundante. Como acessórios contêm goetite, feldspatos e óxidos de Ti. Os minerais argilosos das unidades quaternárias variam fortemente em termos de proporção da ilite e da caulinite, mas, em média, ocorrem em percentagens semelhantes. Na unidade pliocénica predomina fortemente a ilite (IV.2.1.7).

Estas unidades recentes foram interpretadas como tendo resultado da meteorização continental. Neste contexto, as diferentes proporções de ilite e de caulinite sugerem uma certa variação na composição da área-fonte. A maior proporção de caulinite sugere uma área-fonte situada nos terrenos cretácicos de fácies siderolítica, e a maior proporção de ilite aponta para uma área-fonte provavelmente situada sobre os terrenos de xistos do carbonífero (IV.2.3.1.8).

VI. 1. 3 GEOQUÍMICA

12. A comparação geoquímica dos vários grupos de materiais e destes em relação ao NASC, permitiu verificar uma composição média semelhante, embora com variações acentuadas relativamente a esse valor médio. Observou-se não só forte variação entre grupos, mas também intra-grupo, por vezes, até de uma forma mais acentuada (IV.3.2.1).

13. A análise dos elementos maiores mostrou que é possível dividir as matérias primas argilosas do Algarve em dois grandes grupos: o das argilas não carbonatadas, formado pelas unidades do Carbonífero, do Cretácico e do Cenozóico, e o das carbonatadas (com calcite e/ou dolomite em percentagem muito variável), constituído pelas unidades do Triásico ao Jurássico que foram avaliadas (IV.3.2.1.1).
14. No grupo das carbonatadas referido é ainda possível a subdivisão em materiais argilosos ricos em calcite (unidades do Jurássico médio e superior) e em materiais ricos em dolomite, podendo ou não conter calcite (unidades de arenitos e pelitos de Silves, do Triásico-Hetangiano) (IV.3.2.1.1).
15. Enquanto a presença de carbonatos é a principal causa das grandes perdas ao rubro verificadas nos materiais que os têm, nos que assim não acontece, a perda ao rubro é bastante mais reduzida e relacionada, sobretudo, com a desidroxilação dos minerais argilosos (IV.3.2.1.1).
16. O diagrama dos feldspatos ($Al_2O_3-[CaO+Na_2O]+K_2O$) associado ao Índice Químico de Alteração (IQA) mostra que os materiais resultam de forte meteorização química da área-fonte, a qual tem uma composição geralmente félsica (variável de um granodiorito a um granito), explicando assim as características predominantemente ilíticas dos sedimentos argilosos do Algarve.

Sobretudo para as amostras quaternárias, o IQA é muito elevado, traduzindo-se na geoquímica por altas percentagens de Al_2O_3 , e na mineralogia pela presença de abundante caulinite em algumas amostras. Tal sugere elevado grau de alteração que origina a lixiviação do K e o enriquecimento em Al, ou seja, provavelmente a transformação da ilite em caulinite (IV.3.2.1.1). Assim, é agora possível acrescentar ao ponto 11 destas conclusões que a variação na percentagem de ilite / caulinite das unidades quaternárias para além de poder estar relacionada com diferentes áreas-fonte, pode também ser consequência de diferentes graus de meteorização química da mesma área-fonte.
17. O estudo de razões entre elementos incompatíveis (indicadores de fontes félsicas) e compatíveis (indicadores de fontes máficas), tais como La/Sc, Th/Cr, Th/Sc e Zr/Sc, feito através da utilização de gráficos binários, permitiu verificar a existência de variações na composição da área-fonte, particularmente evidentes para um mesmo grupo de amostras. As unidades de Pelitos de Silves e do Complexo vulcano-sedimentar constituem as que representam maior variação na composição máfica / félsica da área-fonte (IV.3.2.1.2).
18. Tanto os gráficos anteriores, principalmente o Zr/Sc e Th/Sc, como o diagrama dos feldspatos, permitiram mostrar a afinidade dos materiais argilosos com a crosta

continental superior, dela resultando por intenso processamento, mistura e reciclagem dos sedimentos. A calibração sedimentar originou a incorporação de determinados elementos em minerais pesados, cujo principal parece ter sido o zircão, embora pareçam ocorrer evidências, particularmente em algumas amostras do Quaternário, de incorporação de Th na monazite, embora estes minerais não tenham sido identificados por difracção de raios X (o zircão foi identificado em microscopia electrónica de varrimento). Por sua vez, a incorporação de Ti em minerais pesados é evidente em quase todas as amostras pela presença de anatase e, por vezes, de rútilo (IV.3.2.1.2).

19. Os elementos das terras raras (TR) também se revelaram muito úteis no discernimento das características da fonte, não só através da forma do padrão normalizado para os condritos, mas também pelo uso de razões indicadoras da fraccionação entre TR leves e TR pesadas (La_N/Yb_N) e da anomalia de európio (Eu/Eu^* e Sm/Eu). Na generalidade, as amostras das várias unidades apresentam um padrão de TR típico da crosta continental superior, embora seja possível observar diferentes graus de fraccionação entre TRL e TRP e das anomalias de Eu e de Ce, devidas a diferenças granulométricas e a variações na percentagem de carbonatos.

Estas variações foram observadas tanto ao nível de diferentes unidades, como dentro de uma mesma unidade. Por exemplo, a anomalia negativa de Ce foi principalmente observada nas unidades jurássicas, facto relacionado com a sua origem marinha que permite a sua distinção de outros grupos de amostras. No entanto, a variação intra-grupo foi mais acentuada pois que, para além do efeito da diferente granulometria, se caracterizou, por exemplo, por maiores anomalias negativas de Eu num grupo de amostras cretácicas provenientes de um mesmo barreiro (Vale de Silves, VS) relativamente às restantes da unidade de Sobral, ou mesmo entre amostras de um mesmo barreiro, como é o caso do diferente comportamento de MT1 e MT2 do barreiro de Morgado da Tôr. Nas unidades de pelitos de Silves e do complexo vulcano-sedimentar observa-se algumas amostras com um padrão de TR claramente distinto das restantes, indicando que se trata de fontes máficas (IV.3.2.1.2).

20. A variação composicional observada não só entre depósitos argilosos diferentes mas também intra-depósito e o objectivo de identificar indicadores geoquímicos que possibilitassem a sua definição, conduziram à opção pela análise multivariada por ser uma ferramenta que permite testar todas as relações possíveis entre os conjuntos de variáveis e de amostras e, portanto, muito útil no estabelecimento de assinaturas geoquímicas.
21. A análise em componentes principais (ACP), considerando a totalidade dos dados, mostrou a associação dos principais eixos factoriais com o predomínio de determinados componentes mineralógicos (argiloso, carbonatado ou silicioso). A forte

correlação entre o Al_2O_3 e as terras raras (TR), bem como outros elementos incompatíveis, nomeadamente o Th e o Ta, definem o principal eixo factorial (F1) que, assim, representa a componente argilosa dos sedimentos. O CaO correlaciona-se negativamente com esses elementos, contribuindo para o outro extremo do mesmo factor e indicando o componente carbonatado. Para o factor 2 contribuem, por um lado, o MgO e alguns metais alcalinos (Cs e K) e de transição (Fe, Co, Zn) e, por outro, o SiO_2 associado ao par Zr-Hf, representando o componente silicioso (maior granulometria dos sedimentos). Um terceiro eixo separa, de certa forma, as tendências de enriquecimento em metais de transição, por um lado, e em metais alcalinos e alcalino-terrosos por outro. Contudo, estas variáveis estão mal representadas (IV.3.2.2).

22. A projecção das amostras em ACP revela bastante sobreposição dos vários grupos previamente considerados. No entanto, é possível observar uma tendência dos materiais do carbonífero para se projectarem no campo correspondente à maior percentagem de fracção argilosa; os do Cretácico e do Genozóico evidenciam maior contribuição do SiO_2 ; as argilas margosas do Jurássico ocorrem essencialmente sobre o eixo 1 negativo que indica a forte contribuição do CaO; e as unidades do Triásico superior (arenitos de Silves), da transição Triásico-Hetangiano (pelitos de Silves) e do Hetangiano (complexo vulcano-sedimentar) ocorrem no campo correspondente a F2+, distribuídas por F1+ e F1-, indicando não só a contribuição do MgO mas também de elementos alcalinos geralmente considerados móveis, como o Cs, o K_2O e o P_2O_5 (IV.3.2.2).
23. Devido à forte dependência dos eixos factoriais em relação aos elementos maiores (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO e MgO) verificou-se que podem ocorrer variações acentuadas dentro de uma mesma unidade, consoante a proporção de certos minerais como o quartzo, a calcite, a dolomite e os minerais argilosos. A presença dos elementos referidos tem um efeito diluidor da concentração dos elementos traço prejudicando o conhecimento da sua assinatura geoquímica. A normalização pelo Sc que é um elemento conservativo, permitiu diminuir os efeitos da mineralogia e da granulometria de modo a realçar a variabilidade geoquímica natural e a facilitar o estabelecimento de indicadores geoquímicos que permitissem a distinção dos materiais argilosos e a definição de grupos de referência de matérias primas (IV.3.2.2).
24. Depois da normalização pelo Sc e considerando os elementos maiores não intervenientes na formação dos eixos factoriais (variáveis suplementares) obteve-se o primeiro factorial essencialmente caracterizado pelas TR e por outros elementos incompatíveis imóveis (como o Zr, o Hf, o Th, e o Ta) fortemente correlacionados entre si, a que se opõe, no outro lado do mesmo eixo, o Cr. As projecções das amostras confluem numa zona central do eixo. Apenas um grupo restrito se desloca no

sentido do enriquecimento em Cr, correspondendo às amostras com características mais máficas, e apresentando-se um outro, rico em TR e nos elementos associados.

O segundo factorial é extremamente importante pois que é o que permite definir claramente dois grupos de sedimentos. Os elementos que mais explicam esse eixo são o Cs, o K_2O , o P_2O_5 e o Rb que estão fortemente enriquecidos nas amostras das unidades de Arenitos de Silves do Triásico superior e de Pelitos de Silves da transição Triásico-Hetangiano, o que é explicado pela grande riqueza em ilite por parte destas unidades. Estes elementos, entre os quais o melhor é o Cs, são bons discriminantes destas unidades triásicas e permitem mesmo efectuar a distinção entre outras unidades inseridas no grande grupo das carbonatadas (definido quer pela análise de elementos maiores, quer de ACP e grupal), nomeadamente as argilas margosas do Jurássico ou do Cretácico.

Relativamente às unidades não carbonatadas, são geoquimicamente mais semelhantes, apenas se podendo atribuir-lhes alguma tendência das unidades detríticas do Cretácico para serem mais ricas nas razões TiO_2/Al_2O_3 , e as do Cenozóico em Fe_2O_3 e em MnO. As amostras da unidade de Areias e cascalheiras de Faro-Quarteira (Plistocénico) mostram-se ainda tendencialmente enriquecidas em elementos como Ga, As, Br e Fe.

VI.2 ENSAIOS DE RECONSTITUIÇÃO CERÂMICA

VI.2.1 TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS

25. A avaliação das transformações mineralógicas, por difracção de raios X e análise térmica, sofridas pelos materiais argilosos cozidos a temperaturas variáveis entre 300 e 1100 °C (para as amostras carbonatadas) e entre 300 °C e 1200 °C (para as não carbonatadas) revelou a sua forte dependência em relação à composição mineralógica dos materiais originais e, adicionalmente, à temperatura de aquecimento, o que permitiu a definição de 3 grupos de materiais argilosos: 1) sem carbonatos, 2) com calcite e 3) com dolomite ou com dolomite e calcite (V.1.2.2).
26. As transformações mineralógicas do grupo 1, acima referido, podem ser explicadas no sistema $SiO_2 - Al_2O_3$, as do grupo 2 no sistema $SiO_2-Al_2O_3-CaO$, e as do grupo 3 têm que ser explicadas no sistema mais complexo de $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$ (V.1.2.2).
27. Os materiais sem carbonatos (grupo 1) conduzem invariavelmente à formação de mulite mas apenas a temperaturas consideravelmente altas (cerca de 1100 °C). Para além de mulite formou-se, raramente, escassa cristobalite. A hematite aparece também de

forma bem cristalizada a partir dos 1000 °C, uma vez que as matérias primas originais (unidades do Carbonífero, do Cretácico e do Cenozóico) contêm goetite. Apesar da formação de novas fases, o quartzo, que é um mineral original, continua a predominar fortemente na associação mineralógica de alta temperatura (V.1.2.1, V.1.2.2.1).

28. A mulite e a cristobalite formam-se como consequência da desidroxilação dos minerais argilosos, directamente a partir da metacaulinite, e a hematite, da desidroxilação da goetite. Devido à elevada percentagem de ilite na maioria das amostras, existe abundante K que é um agente fundente, que contribui para aumentar a fase amorfa e inibe a neoformação. Por esse motivo, raramente se observa a presença de cristobalite, uma vez que um fundido alcalino constitui um ambiente desfavorável à sua cristalização (V.1.2.2.1).
29. Basta a existência de uma pequena percentagem de carbonatos no material original para que, por um lado, em vez de mulite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), se forme uma mineralogia mais diversificada constituída por vários silicatos aluminosos de cálcio e/ou magnésio, e, por outro, baixe a temperatura a que normalmente se verifica a cristalização dos novos minerais (V.1.2.1).
30. Nas matérias primas com calcite (grupo 2) a associação típica é de gelenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) com volastonite (CaSiO_3) que se forma mesmo para baixas percentagens de calcite. Se esta é escassa, forma-se, ainda, anortite, mas quando é muito abundante (mais do que o quartzo) forma-se larnite (Ca_2SiO_4) e não anortite que é inibida pela baixa actividade da sílica. No caso de calcite pouco abundante, na mineralogia das amostras de alta temperatura, verifica-se o predomínio de quartzo que é um mineral resistente. No entanto, à medida que a percentagem de calcite inicial aumenta, as fases de neoformação, sobretudo a gelenite, tornam-se mais importantes.

A formação das novas fases inicia-se geralmente entre os 800 e os 900 °C.

Outros minerais mais raramente observados são a cristobalite, um sulfato de Ca e de K e uma fase de transição aluminosa (γ -alumina) (V.1.2.1, V.1.2.2.2).
31. A volastonite resulta da reacção directa entre o quartzo e o CaO libertado dos carbonatos e a gelenite, da reacção do CaO com substâncias amorfas resultantes da desidroxilação dos minerais argilosos (V.1.2.2.2). O mecanismo de formação da anortite não é claro, mas os dados apontam para que, pelo menos em parte, a reacção seja feita à custa da gelenite dada a relação inversa observada entre os dois minerais. Tal como a volastonite, a larnite é um mineral que resulta da reacção de SiO_2 com o CaO, mas que envolve maior número de moles de CaO, sugerindo que a sua formação aconteça em ambientes muito ricos em calcite (V.1.2.2.2).

32. Quando as matérias primas são ricas em dolomite, podendo ou não conter calcite (grupo 3), a mineralogia típica de alta temperatura (a partir dos 900 °C) é constituída pelo diópsido e por um membro da solução sólida da gellenite-akermanite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). Quando a dolomite é muito abundante, formam-se, como fases de transição, a calcite (de 600 a 800 °C) e a periclase (de 700 a 1000 °C) e, a partir de cerca de 900 °C, gera-se toda uma nova mineralogia constituída por gellenite-akermanite, diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), forsterite (Mg_2SiO_4), monticelinite (CaMgSiO_4) e espinela (MgAl_2O_4), esta última a temperaturas mais elevadas (1100 °C).

Enquanto a gellenite-akermanite e o diópsido surgem para quantidades reduzidas de dolomite inicial, a monticelinite e a forsterite são indicativas da presença de elevadas quantidades de dolomite. Por vezes detectou-se um sulfato de Ca e de K bem como uma fase aluminosa de transição.

Em alguns casos de amostras com menor percentagem de dolomite observou-se a formação de anortite, de enstatite e de cristobalite, motivada pelas diferentes proporções de Mg, de Si e de Al no sistema (V.1.2.1, V.1.2.2.3).

33. Como resultado da descarbonatação da dolomite formaram-se calcite e periclase (MgO) e a partir da reacção destes componentes, uma vez associados ao SiO_2 e ao Al_2O_3 libertado pelos minerais argilosos, ocorreu a cristalização de novas fases minerais. O diópsido e a monticelinite resultam da reacção entre a dolomite e o quartzo, na interface entre os grãos, ou a partir dos componentes (SiO_2 , MgO e CaO) no fundido. A forsterite pode ter-se formado por reacção entre o SiO_2 e a periclase ou ter resultado também de alguma decomposição da monticelinite ou do diópsido, uma vez que a forsterite surge a maior temperatura, quando as concentrações dos referidos minerais já estão a diminuir. A enstatite resulta também da reacção do SiO_2 com o MgO e, a espinela, da reacção do MgO com o Al_2O_3 (V.1.2.2.3).
34. Devido à maior ou menor quantidade de agentes fundentes, a percentagem de carbonatos tem influência no abaixamento da temperatura de cristalização dos novos minerais e na restrição da gama de temperaturas a que ocorre a formação da fase vítrea, esta devida ao aparecimento de toda uma nova associação mineralógica a cerca de 900 °C (V.1.2.2).
35. Nos materiais argilosos do Algarve observou-se, por vezes, a presença de minerais (larnite, monticelinite, forsterite, etc.) que indicam avançado grau de reacções de descarbonatação por acção térmica. Os sucessivos incrementos na temperatura produzidos em laboratório, com manutenção por um curto período de tempo, levaram à formação destas fases metaestáveis resultantes de desequilíbrio local, num processo semelhante ao do metamorfismo de contacto (pirometamorfismo) (V.1.2.3)

-
36. Para além do interesse geológico do estudo do comportamento dos materiais argilosos do Algarve em relação ao aumento da temperatura, principalmente no que se refere ao metamorfismo de contacto desses materiais, os resultados, como seria de esperar, têm um interesse fundamental no estudo comparativo com cerâmicas antigas de produção local, uma vez que se tornou possível estabelecer grupos mineralógicos de referência (V.1.2.3).
37. Foi possível sintetizar as características mineralógicas esperadas por aquecimento das diferentes matérias primas argilosas do Algarve de modo a formar certos grupos de referência (V.1.2.3).
38. Pelo aquecimento das matérias primas não carbonatadas (unidades do Carbonífero, do Cretácico e do Cenozóico) espera-se que, até cerca de 1000 °C, a mineralogia observada seja a original, com a excepção da goetite, se tiver sido aquecida acima de 300 ou 400 °C, e de goetite e caulinite, se acima de 500 °C, podendo já existir alguns traços de hematite. A 1100 °C, o principal constituinte deverá continuar a ser o quartzo, mas acompanhado por mulite e por hematite bem cristalizada. Em certos casos, poderá existir feldspato K ou cristobalite, se a ilite inicial não for muito abundante. A 1200 °C, a associação mineralógica resume-se a quartzo, a mulite e a hematite (V.1.2.1, V.1.2.2).
39. O aquecimento das matérias primas ricas em calcite (unidades de argilas margosas do Jurássico e do Cretácico) pode conduzir à associação gelenite + volastonite + anortite ou gelenite + volastonite + larnite, dependendo da quantidade de calcite e de quartzo. Em geral, é mais esperada esta última associação uma vez que todas as amostras analisadas oriundas destas formações margosas contêm abundante calcite (V.1.2.1, V.1.2.2).
40. Nas unidades em que existe dolomite (arenitos e pelitos de Silves e complexo vulcano-sedimentar, de idades compreendidas entre o Triásico superior e o Hetangiano e, raramente, nas unidades margosas do Cretácico e do Jurássico, nomeadamente nas margas de Peral) são esperadas associações mineralógicas de alta temperatura muito mais variáveis e que estão fortemente dependentes da quantidade de dolomite presente. As paragénese que o aumento na percentagem de dolomite no material original permite observar são:
- Gelenite-akermanite + diópsido + anortite
 - Gelenite-akermanite + diópsido + enstatite
 - Gelenite-akermanite + diópsido + periclase + forsterite
 - Gelenite-akermanite + diópsido + periclase + forsterite + monticelita + espinela
- Nas unidades Triásico-Jurássico, a calcite pode existir, mais raramente, como único carbonato, mas em quantidades reduzidas, pelo que é possível encontrar a
-

associação gelenite + volastonite + anortite, ainda que muito pouco frequente. A presença de larnite, indicativa de elevadas quantidades de calcite, a existir, será apenas nos materiais provenientes do complexo vulcano-sedimentar, uma vez que a sua mineralogia pode ser muito heterogênea (V.1.2.1, V.1.2.2).

41. Outro aspecto que permite a comparação com cerâmicas antigas e que permite fazer algumas inferências respeitantes à temperatura de aquecimento, refere-se à cor obtida pelas peças em ambiente oxidante. Foi possível relacionar não só a composição mineral como também a concentração de ferro, com a cor das argilas aquecidas a várias temperaturas (V.1.2.3).
42. Em amostras sem carbonatos e com goetite (unidades do Carbonífero, do Cretácico e do Cenozóico) e com percentagens de Fe superiores a 5, o aquecimento provoca a transformação da goetite em hematite conferindo-lhe uma cor vermelha, independentemente da cor inicial, que vai escurecendo com o aumento da temperatura (V.1.2.3).
43. Nas argilas calcárias, ricas em calcite (unidades margosas do Jurássico), com quantidades de Fe superiores a 5 %, a baixas temperaturas obtêm-se cores avermelhadas que se vão tornando alaranjadas a temperaturas intermédias, e que, apenas por volta de 1100 °C, passam a amareladas. Se o Fe < 5 % estas últimas surgem a mais baixa temperatura (cerca de 900 °C) (V.1.2.3).
44. Em geral, as amostras do complexo triásico contêm hematite que lhes confere uma cor vermelha inicial. Embora também tenham carbonatos, geralmente predomina a dolomite o que significa que a percentagem de CaO não é tão elevada como nas unidades Jurássicas e, em geral, não é suficiente para o branqueamento das amostras. Por isso, apresentam geralmente uma cor vermelha em toda a gama de temperaturas, evidenciando certo escurecimento com o aumento calórico (V.1.2.3).

VI. 2. 2 TRANSFORMAÇÕES GEOQUÍMICAS

45. Pela análise química de uma mesma amostra aquecida a diferentes temperaturas observou-se claramente uma perda ao rubro associada à desidroxilação dos carbonatos, quando estes fazem parte da constituição do material (V.2).
46. De todos os elementos estudados o Br, o elemento com mais baixo ponto de ebulição, foi o único que revelou acentuado decréscimo na sua concentração quando associado a fenómenos de volatilização por acção da temperatura (V.2).

47. O decréscimo de Br é gradual nas amostras sem carbonatos, mas ocorre de forma brusca entre os 900 e os 1000 °C nas amostras carbonatadas, o que permite associar a sua volatilização ao processo de desidroxilação dos carbonatos (V.2).
48. O Br não deve, por conseguinte, ser usado na comparação geoquímica entre cerâmicas antigas e possíveis fontes de matéria prima na procura de proveniências, uma vez que as cerâmicas são materiais que foram efectivamente aquecidos (V.2).
49. Elementos cuja precisão de análise pelo método utilizado não é excelente devem ser usados com cuidado, ou mesmo ser evitados, em estudos de análise multivariada usados no estabelecimento de indicadores geoquímicos.

VI.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo tem essencialmente duas vertentes. Por um lado, constitui um estudo dos níveis sedimentares fundamentalmente argilosos da Bacia Algarvia, que foram caracterizados dos pontos de vista granulométrico, mineralógico e geoquímico, e incluídos num grande capítulo (CAP. IV). Na mineralogia foram focados os minerais argilosos essencialmente, mas não só, face à importância da informação paleogeográfica e paleoambiental passível de utilização no aprofundamento da história evolutiva da própria bacia. Na geoquímica, abordou-se a composição de elementos maiores e traço numa perspectiva de estudo dos processos sedimentares que conduziram às características observadas nos vários depósitos argilosos. Procurou-se igualmente a identificação de assinaturas geoquímicas que facultassem a sua distinção. As considerações efectuadas neste capítulo permitem melhorar a compreensão da geologia do Algarve.

O capítulo dos ensaios de reconstituição cerâmica (CAP. V) constitui obviamente uma vertente mais aplicada do estudo, que, no entanto, não teria sido possível sem o conhecimento adquirido no CAP. IV, de caracterização dos materiais que constituem o elemento de partida para o desenvolvimento do CAP. V.

Como se verifica pelo resumo das conclusões obtidas ao longo do estudo, existem condições para, a partir da composição química de elementos maiores e particularmente dos traço, diferenciar inter e intra unidades dos materiais argilosos da Bacia Algarvia.

A definição de diferentes padrões de comportamento geoquímico para os materiais argilosos do Algarve, para além do seu interesse geológico, assume particular e acrescido interesse no domínio da arqueometria das cerâmicas. Isto porque, para além dos existentes grupos de referência de cerâmicas com produções atestadas em fornos (e respectivos indicadores geoquímicos), passamos a ter grupos de referência de potenciais matérias primas (e dos respectivos indicadores geoquímicos). Estas podem ser agora

comparadas com cerâmicas encontradas no Algarve sem atribuição de unidade produtiva, que passaram a ter a hipótese de ver confirmada a sua proveniência a uma escala local e/ou regional. A existência de uma base de dados tão alargada contribuirá certamente para o estabelecimento de proveniências e de uma melhor correlação entre as cerâmicas e as suas matérias primas, com as potenciais e naturais inferências ao nível da investigação arqueológica, nomeadamente das redes de comércio e das de circulação de matérias primas, bens e produtos no espaço e no tempo (a uma escala tanto sincrónica como diacrónica).

O estabelecimento destas novas associações mineralógicas criadas pelas mudanças de fase dos minerais presentes nos diferentes materiais argilosos da Região do Algarve permitirá, da mesma forma que a geoquímica, a criação de uma base de dados com utilidade prática em estudos futuros de comparação com cerâmicas arqueológicas. Tal utensílio permitirá inferir sobre proveniências e definir grupos de referência fundamentais para próximos estudos de arqueometria de cerâmicas, sobretudo quando aliada às inferências geoquímicas. Por outro lado, a comparação mineralógica entre cerâmicas e argilas do Algarve permite inferir temperaturas de cozedura máxima a que estas foram sujeitas, que é uma das grandes questões arqueométricas, dada a informação que se pode obter acerca das tecnologias de produção e das implicações nas trocas comerciais e culturais de sociedades antigas.

A interpretação efectuada com base nas transformações mineralógicas deverá sempre ter em conta as condições em que os ensaios de aquecimento foram realizados (ciclos de cozedura, granulometria, condições redox, etc.) como oportunamente referido.

Da análise geoquímica das matérias primas e das transformações mineralógicas após aquecimento verificou-se ser particularmente fácil a distinção entre os materiais argilosos das unidades do Triásico superior ao Hetangiano (arenitos e pelitos de Silves), não só pelo facto de possuírem dolomite, que origina uma mineralogia de alta temperatura típica e muito diferente de outros materiais, como também pelo facto de serem geoquimicamente muito ricas em Cs e em K e, em menor proporção em P e em Rb. Assim, a utilização simultânea dos critérios mineralógicos e geoquímicos referidos permite saber rapidamente se, por exemplo, determinadas cerâmicas foram fabricadas com as argilas vermelhas do Triásico-Hetangiano. Do mesmo modo é possível fazer diferentes inferências relativamente a outros materiais argilosos.

Voltaria a realçar que, como o aquecimento das matérias primas não envolve modificações significativas na concentração dos elementos, com a excepção do Br que volatiliza, o estabelecimento de indicadores geoquímicos de diferentes depósitos argilosos e a sua comparação com determinadas assinaturas geoquímicas de cerâmicas podem ser consideradas bastante fiáveis, constituindo excelentes ferramentas em estudos de proveniência.

Penso que as conclusões obtidas permitem considerar que os objectivos inicialmente propostos para este estudo estão, de uma forma geral, cumpridos, pelo que

resta fazer algumas referências a perspectivas de trabalho futuro, tanto no que concerne a projectos de reforço de algumas áreas do presente estudo, como também sobre a sua eventual aplicação a outros estudos.

VI.3 PERSPECTIVAS DE ESTUDOS FUTUROS

Em relação ao trabalho elaborado seria interessante um estudo complementar e mais detalhado sobre as associações minerais, sobretudo, dos argilosos, pela importância que podem ter na análise paleoambiental e de reconstrução paleogeográfica da Bacia Algarvia. Um tal estudo obrigará a uma nova amostragem, não só para permitir o aumento da representatividade dos níveis considerados e da sua melhor caracterização, como também de forma a colmatar a escassez de amostras em determinadas áreas da bacia.

Seria igualmente interessante estudar mais profundamente as variações dos materiais em termos de localização E-W da Bacia Algarvia, sobretudo da unidade de Pelitos de Silves, que é um dos principais depósitos argilosos do Algarve e que se distribui ao longo de uma faixa mais ou menos contínua da bacia.

Em relação ao trabalho futuro muito há a fazer uma vez que esta tese, como explicado na introdução, surgiu da necessidade de se caracterizar os depósitos argilosos do Algarve para que a comparação com cerâmicas arqueológicas, quer do ponto de vista químico, quer do mineralógico, possa ser efectuada e o estabelecimento de proveniências possível.

Nesta perspectiva, foram já realizadas análises mineralógicas por difracção de raios X de pós, a cerca de 60 amostras de cerâmicas de idade romana provenientes de quatro sítios arqueológicos do Algarve (Martinhal, Quinta do Lago, S. Bartolomeu de Castro Marim e Castro Marim). Da mesma forma, mais de uma centena de análises químicas por activação neutrónica de cerâmicas dos referidos sítios, foram já feitas e tendo passado a constar na base de dados do grupo PCC do ITN.

O facto de se ter argilas e materiais argilosos de diferentes características habilitou à obtenção de uma gama variada de novas fases minerais nos ensaios de reconstituição cerâmica. O facto de se tratar de amostras de matérias primas em que o ferro é um elemento geralmente presente, a sua existência e utilização constituem uma boa oportunidade para estudar o comportamento deste elemento com o aumento da temperatura e a sua distribuição pelas fases silicatadas ou nos óxidos gerados. Como o ferro é a causa dominante da coloração nas argilas aquecidas e nas cerâmicas, e a cor é uma característica fundamental e elemento de investigação em cerâmicas antigas, o seu estudo detalhado torna-se extraordinariamente importante.

O ITN possui um laboratório de espectroscopia de Mössbauer que constitui a técnica ideal para este tipo de estudos, uma vez que dá informação acerca do estado de

coordenação e de valência do ferro nas fases minerais. A espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe revela modificações na valência e na geometria do Fe quando as argilas e os minerais de argila são aquecidos, e permite a distinção entre fases ordenadas paramagneticamente ou magneticamente. O espectro de Mössbauer pode assim revelar não só a extensão da retenção do Fe nas estruturas dos silicatos após o aquecimento, como a identificação dos óxidos de Fe inicialmente presentes ou formados durante o processo de aquecimento e suas transformações e, ainda, as características da atmosfera sob a qual o aquecimento foi efectuado. Portanto, esta técnica constitui a ferramenta mais eficaz para a caracterização das modificações induzidas pelo aquecimento nos filossilicatos e nos óxidos de ferro.

Na realidade, sob a orientação do Doutor João Carlos Waerenborgh, estão já em curso medições, tanto à temperatura ambiente como a frio, em amostras seleccionadas de diferentes depósitos argilosos do Algarve.

BIBLIOGRAFIA

- Abreu, L., Shackleton, N., Schonfeld, J., Hall, M. & Chapman, M. (2003). Millenial-scale oceanic climate variability off the western Iberian margin during the last two glacial periods. *Marine Geology*, 196: 1-20.
- Ahlberg, A., Arndorff, A. & Guy-Ohlson, D. (2002). Onshore climate change during the Late Triassic marine inundation of the Central European basin. *Terra Nova*, 14: 241-248.
- Ahlberg, A., Olsson, I. & Simkevicius, P. (2003). Triassic-Jurassic weathering and clay mineral dispersal in basement areas and sedimentary basins of southern Sweden. *Sedimentary Geology*, 161: 15-29.
- Albardeiro, L. J. S., (2004). Variações do nível médio do mar no Algarve ao longo do Quaternário superior. O Sector Praia da Galé-Praia de S. Rafael. Tese de Mestrado em Estudos Marinhos e Costeiros, Univ. Algarve, 102 p.
- Almeida, C. A. C. (1985). *Hidrogeologia do Algarve Central*. Tese de Doutoramento, Fac. Ciências Univ. Lisboa, 342 p.
- Almeida, C. & Carvalho, A. (1983-85). Caracterização de uma formação paleozóica “pós-tectónica” do Algarve. *Bol. Soc. Geol. Portugal*, XXIV: 179-182.
- Andeol, B. (1985). *Contribution à l'étude minéralogique et géochimique de la fraction décarbonatée des sédiments pélagiques dans les Zones Externes des Cordillères Bétiqes (Espagne) et dans le Site DSDP 391-C (Atlantique Ouest)*. Ph thesis, Univ. P. et M. Curie, Paris, France.
- Anderson, R. F., Fleisher, M. Q. & LeHuray, A. P. (1989). Concentration, oxidation state, and particle flux of uranium in the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2215-2224.
- Andrade, A. I. A (1990) - Aspectos práticos da determinação quantitativa dos elementos maiores em rochas, por espectometria de fluorescência de raios X. *Geociências*, 5(2): 91-118.

- Ansell, S., Krishnan, S., Weber, J. K. R., Felten, J. J., Nordine, P. C., Beno, M. A., Price, D. L. & Saboungi, M. L. (1997). Structure of liquid aluminum oxide. *Physical Review Letters*, 78: 464-466.
- Antunes, M. T. & Pais, J. (1992). The Neogene and Quaternary of Algarve. In: Atlantic General Events During Neogene, I. Cong. RCANS, *Ciências da Terra (UNL)*, nº especial, 11: 57-66.
- Antunes, M. T. & Pais, J. (1993). The Neogene of Portugal. *Ciências da Terra (UNL)*, 12: 7-22.
- Antunes, M. T., Elderfield, H., Legoinha, P. & Pais, J. (1997). The Neogene of Algarve. Excursion 2 (Portuguese part), 2º Cong. RCANS, Salamanca, 30 Setembro a 6 Outubro, 19 p.
- Antunes, M. T., Pais, J., Legoinha, P., Elderfield, H., Sousa, L. & Estevens, M. (2000). The Neogene of Algarve (Portugal). 1º Cong. Sobre o Cenozóico de Portugal, Monte da Caparica, 235-246.
- Antunes, M., Bizon, G., Nascimento, A., Pais, J. (1981). Nouvelles données sur la datation des dépôts miocènes de l' Algarve (Portugal), et l' évolution géologique regionale. *Ciências da Terra*, 6: 153-168.
- Aras, A. (2004). The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies. *Appl. Clay Sci.*, 24: 257-269.
- Árkai, P. (2002). Phyllosilicates in very low-grade metamorphism: Transformation to micas. In A. Mottana, F. P. Sassi, J. B. Thompson & S. Guggenheim (Eds.), *Micas: Crystal Chemistry and Metamorphic Petrology, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 46 (pp. 463-478). Washington, D.C : Mineralogical Society of America.
- Aróstegui, J. (1991). *Zonacion diagenetica*. Universidade do País Basco (Espanha), Leioa, 40 p.
- Artigas, R., Rodas, M., Sánchez, C. J., Mas, R., Dondi, M. & Arribas, J. (2005). Clayey materials from the Sierra de la Demanda Range (Spain): their potential as raw materials for the building ceramics industry. *Clay Minerals*, 40: 25-41.
- Azeredo, A., Duarte, L., Henriques, M., Manuppella, G. (2003). Da dinâmica continental no Triásico aos mares do Jurássico Inferior e Médio. *Cadernos Geol. Portugal*, IGM, Lisboa, 43 p.
- Banda, E., Torné, M. & IAM group (1995). IAM group investigates deep structure of ocean margins. *EOS (transactions of Am. Geophys. Union)*, 76: 25-29.
- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis doctoral. Univ. Granada, 398 p.
- Barnes, G. E. & Cochran, J. K. (1990). Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 97: 94-101.
- Barrenechea, J. F., Rodas, M., Frey, M., Alonso-Azcárate, J. & Mas, J. R. (2000). Chlorite, corrensite, and chlorite-mica in late Jurassic fluvio-lacustrine sediments of the Cameros Basin of Northeastern Spain. *Clays and Clay Minerals*, 48(2): 256-265.
- Bathia, M. R. & Crook, K. A. W. (1986). Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 92: 181-193.

- Battaglia, S., Leoni, L. & Sartori, F. (2004). The Kübler index in late diagenetic to low-grade metamorphic pelites: a critical comparison of data from 10 Å and 5 Å peaks. *Clays and Clay Minerals*, 52(1): 85–105.
- Berry, R. (1999). Eocene and Oligocene Otay-type waxy bentonites of San Diego County and Baja California: chemistry, mineralogy, petrology and plate tectonic implications. *Clays and Clay Minerals*, 47: 70–83.
- Berthou, P. Y. & Leereveld, H. (1990). Stratigraphic implications of palynological studies on Berriasian to Albian deposits from western and southern Portugal. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 66: 313–344.
- Berthou, P. Y., Correia, F., Prates, S., Taugourdeau, J. (1983). Essai de Synthèse du Crétacé de l' Algarve: Biostratigraphie, paléogéographie, sédimentation argileuse. *Bull D' Inf. des Geol. du Bassin de Paris*, 20(2): 3–24.
- Birsoy, R. (2002). Formation of sepiolite-palygorskite and related minerals from solution. *Clays and Clay minerals*, 50(6): 736–745.
- Biscaye, P. E. (1965). Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 76: 803–832.
- Bishop, R. L., Rands, R. I. & Holley, G. R. (1982). Ceramic compositional analysis in archaeological perspective. In M. B. Schiffer (Ed.), *Advances in archaeological method and theory* (vol 5, pp. 275–330). New York: Academic Press.
- Blonski, S. & Garofalini, S. H. (1993). Molecular-dynamics simulations of alpha-alumina and gamma-alumina surfaces. *Surface Science*, 295: 263–274.
- Bodine, M. W. & Madsen, B. M. (1987). Mixed-layer chlorite/smectites from a Pennsylvanian evaporite cycle, Grand County, Utah. In L. G. Schultz, H. van Olphen & F. A. Mumpton (Eds.), *Proceedings of the International Clay Conference Denver* (pp. 85–93). Denver, Colorado: The Clay Minerals Society.
- Bonnet, C. (1850). Algarve (Portugal). Description géographique et géologique de cette province. *Acad. Royale Sciences Lisbonne*, 186 p.
- Boski, T., Moura, D., Santos, A., Delgado, J. A. G. & Flores, J. A. (1995). Evolução da bacia algarvia (Centro) durante o Neogénico. Resumos alargados, Univ. do Porto - Fac. Ciências Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, 14 a 18 de Dezembro, Porto. *Memórias*, 4: 47–51.
- Boski, T., Moura, D., Veiga-Pires, C., Camacho, S., Duarte, D., Scott, D. & Fernandes, S.G. (2002). Postglacial sea-level rise and sedimentary response in the Guadiana Estuary, Portugal/Spain border. *Sedimentary Geology*, 150: 103–123.
- Bouch, J. E., Hole, M. J., Trewin, N. H. & Morton, A. C. (1995). Low-temperature aqueous mobility of rare-earth elements during sandstone diagenesis. *J. Geol. Sci. London*, 152: 895–898.
- Brachert, T., Forst, M., Pais, J., Legoinha, P., Reijmer, J. (2003). Lowstand carbonates, highstand sandstones ? *Sedimentary Geology*, 155: 1–12.

- Braun, J., Pagel, M., Muller, J., Bilong, P., Michard, A. & Guillet, B. (1990). Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 781–795.
- Brigatti, M. F. (2000). Analisi termiche. In S. Fiore (Ed.), *Incontri Scientifici, vol. II - Metodi di Analisi di Materiali Argillosi* (pp. 163–185). Potenza: Istituto di Ricerca sulle Argille.
- Brindley, G. W. & Brown, G. (1980). *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification*. London: Mineralogical Society. 495 p.
- Brindley, G. W. & Lemaitre, J. (1987). Thermal, oxidation and reduction reaction of clay minerals. In A. C. D. Newman (Ed.), *Chemistry of clays and clay minerals* (pp. 319–370). London: Mineralogical Society Monograph 6.
- Brindley, G. W. & Nakahira, M. (1959). The kaolinite–mullite reaction series. Parts I, II, III. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42: 311–319.
- Brindley, G. W. (1975). Thermal transformations of clays and layer silicates. In *Proceedings of the International Clay Conference* (pp 119–129). Mexico City, Mexico: Applied Publishing, Wilmette.
- Broecker, W. (2000). Abrupt climate change: causal constraints provided by the paleoclimate record. *Earth–Science Reviews*, 51: 137–154.
- Brooke, B. (2001). The distribution of carbonate aeolianite. *Earth–Science Reviews*, 55: 135–164.
- Bruin, M. & Wijk, P.M. (1988). Trace-element patterns obtained by INAA as a basis for source identification, *J. Radioanal. Chem.*, 123 (1): 227–238.
- Buxeda I Garrigós, J. (1999). Alteration and contamination of archaeological ceramics: the perturbation problem. *J. Archaeol. Sci.*, 26: 295–313.
- Cabral, J. (1995). Neotectónica em Portugal Continental. *Mem. Inst. Geol. Mineiro*, Lisboa, 31, 265 p.
- Cabral, J. & Ribeiro, A. (1989). Incipient subduction along the West-Iberia continental margin. In: *Abstracts, 28th International Geological Congress*, Washington, 1(3): 223.
- Cabral, J. (1996). Sismotectónica de Portugal. *Colóquio/Ciências*, 18: 39–58.
- Cabral, J. M. P. & Gouveia, M. A. (1979). The application of neutron activation analysis and numerical taxonomic methods to the study of ancient fine grey pottery. *Portugal Phys.*, 10(1–2): 101–116.
- Cabral, J. M. P., Gouveia, M. A. & Prudêncio, M. I. (1979). Determinação de terras raras e doutros oligoelementos em rochas por activação com neutrões térmicos. *Separata do Boletim do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Faculdade de Ciências*, 16(1): 205–218.
- Cachão, M. & Freitas, M. (1998). Sedimentologia e interpretação paleoambiental de Areolas do Neogénico português (dados preliminares). *Actas V Cong. Nac. Geologia*, Lisboa. *Com. Inst. Geol. Min.*, 84(1): A165–A168.
- Cachão, M. & Silva, (2000). The three main marine depositional cycles of the Neogene of Portugal. *Ciências da Terra (UNL)*, 14: 303–312.

- Cachão, M. & Silva, C. M. (1992). Neogene palaeogeographic evolution of Algarve Basin (Southern Portugal): a two step model. Preliminary data. *Gaia*, 4: 39-42.
- Cachão, M. (1995a). *Utilização de nanofósseis calcários em biostratigrafia, paleocenografia e paleoecologia. Aplicações ao Neogénico do Algarve (Portugal) e do Mediterrâneo Ocidental (ODP 653) e a problemática de Coccolithus pelagicus*. Tese de doutoramento, Fac. Ciências Univ. Lisboa, 450 p.
- Cachão, M. (1995b). Novo enquadramento estratigráfico para o Neogénico marinho do Algarve: implicações paleogeográficas e tectónicas. Resumos alargados, Univ. do Porto - Fac. Ciências Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, 14 a 18 de Dezembro, Porto. *Memórias*, 4: 57-61.
- Cachão, M. (1995c). O Neogénico do Algarve: redefinição de unidades litostratigráficas. Resumos alargados, Univ. do Porto - Fac. Ciências Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, 14 a 18 de Dezembro, Porto. *Memórias*, 4: 63-67.
- Cachão, M., Boski, T., Moura, D., Dias, R. P., Silva, C. M., Santos, A., Pimentel, N. & Cabral, J. (1998). Proposta de articulação das unidades sedimentares neogénicas e quaternárias do Algarve (Portugal). Comunicações. Actas do V Congresso Nacional de Geologia. *Comun. Inst. Geol. e Mineiro*, Lisboa, 84(1): A169-A172.
- Carvalho, A. M. G. (1979). *Ciências Naturais: Geologia* (II volume - Ano Propedêutico). Lisboa: Ministério da Educação, 298 p.
- Casal Moura, A. A. & Grade, J. M. C. (1985). Catálogo das argilas portuguesas utilizadas na indústria cerâmica. Ministério da Indústria e Energia. Direcção Geral de Geologia e Minas, Lisboa.
- Castaño, R., Doval, M. & Marfil, R. (1987). Naturaleza, origin y distribucion de los minerales de la arcilla en la cuenca Triasica (Keuper) del area de Valencia. *Cuadernos Geología Ibérica*, 11: 339-361.
- Castro, R. H. R. (2005). *Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina*. Tese de Doutoramento, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 109 p. (<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-07062005-110053/>).
- Chamley, H. & Debrabant, P. (1984). Paleoenvironmental history of the North Atlantic region from mineralogical and geochemical data. *Sedimentary Geology*, 40: 151-167.
- Chamley, H. (1971). Recherches sur la sedimentation argileuse en Méditerranée. *Sci. Geol.*, Strasbourg, 35, 225 p.
- Chamley, H. (1981). Long-term trends in clay deposition in the ocean. *Oceanol. Acta, Spec.*, 105-110.
- Chamley, H. (1989). *Clay sedimentology*. Berlin: Springer, 623 p.
- Chen, C. Y., Lan, C. S. & Tuan, W. H. (2000). Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceram. Int.*, 26: 715-720.
- Choffat, P. (1887). Recherches sur les terrains secondaires au Sud du Sado. *Com. Comissão Trab. Geol. Portugal*, I(II): 222-312.

- Choffat, P. (1950). *Géologie du Cenozoïque du Portugal*. Lisboa: Comun. Serv. Geol. Port., XXX (supl.), 128 p.
- Cogswell, J. W., Neff, H. & Glascock, M. D. (1996). The effect of firing temperature on the elemental characterization of pottery. *J. Archaeol. Sci.*, 23: 282-287.
- Condie, K. C. & Wronkiewicz, D. S. (1990). The Ce/Th ratio in Precambrian pelites from the Kaapvaal Craton as an index of cratonic evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 97: 256-267.
- Condie, K. C. (1993). Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104: 1-37.
- Condie, K. C., Wilks, M., Rosen, D. M. & Zlobin, V. L. (1991). Geochemistry of metasediments from the Precambrian Hapschan series, eastern Anabar Shield, Siberia. *Prec. Res.*, 50: 37-47.
- Coroado, J. P. P. F. C. (2000). *Propriedades das argilas das unidades litoestratigráficas "Argilas de Aveiro" e "Argilas de Tomar"*. Tese de Doutoramento, Univer. Aveiro, 367 p.
- Correia, F. & Berthou, P. Y. (1982). Le limite du Barrémien et de l' Aptien en Algarve oriental (sud Portugal) d' après l' évolution de *Palorbitolina lenticularis* (BLUM.). 9 Réunion. *An. Sc. Terre. Soc. Géol. France Ed.*, 156 p.
- Correia, F. (1989). *Estudo biostratigráfico e microfácies do Cretácico carbonatado da Bacia Sedimentar Meridional Portuguesa (Algarve)*. Tese de doutoramento, Fac. Ciências Univ. Lisboa, 377 p.
- Correia, F. M. C. & Berthou, P. Y. (1984). Le Crétacé du Centre du Sud-Est de l' Algarve Oriental (Portugal). *I Congresso Español de Geología*, 1: 27-41.
- Correia, F., Prates, S. & Berthou, P. Y (1981). Nouvelles données sur la biostratigraphie et la sédimentologie du Crétacé de l' Algarve oriental (Portugal). *Memórias e Notícias, Publi. Mus. Lab. Mineral. Geol.*, 91-92: 223-244.
- Correia, F., Prates, S. & Berthou, P. Y (1982). Recherches sur la biostratigraphie et la sédimentologie du Crétacé de l' Algarve oriental (Portugal). *Cuadernos de Geologia Iberica*, 8: 811-829.
- Cullers, R. L., Barrett, T., Carlson, R. & Robinson, B. (1987). Rare-earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the Wet Mountains, Colorado, U.S.A. *Chemical Geology*, 63: 275-297.4
- Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O. & De La Torre, M. J. (2001). Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *Eur. J. Mineral.*, 13: 621-634.
- Dai Kin, F. D., Prudêncio, M. I., Gouveia, M. A. & Magnusson, E. (1999). Determination of rare earth elements in geological samples: a comparative study of instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geostandards Newsletters*, 23(1): 47-58.
- De Soete, D., R. Gijbels & J. Hoste, 1972. *Neutron Activation Analysis* (Chemical Analysis

- Series, Vol. 34). NewYork: Wiley-Interscience, 836 p.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1966). *Minerais constituints das rochas: Uma introdução*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 558 p.
- Dewey, J., Helman, M., Turco, E., Hutton, D. & Knott, S. (1989). Kinematics of the Western Mediterranean. In: M. P. Coward, D. Dietrich & R. G. Park (Eds.), *Alpine Tectonics* (pp. 265–283). *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 45.
- Dias, J. A. (2004). A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos (versão electrónica preliminar). Universidade de Faro, 84 p. (e-book, http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/e_b_Sedim.html)
- Dias, M. I. & Prudêncio, M. I. (2006). Geochemical fingerprints in provenance studies of archaeological ceramics: the case of clay materials sources from the NW of Portugal. In M. Suárez, M. A. Vicente, V. Rives y M. J. Sánchez (Eds.), *Materials Arcillosos: de la Geología a las Nuevas Aplicaciones* (pp. 243–253). Salamanca.
- Dias, M. I. & Prudêncio, M. I. (2007). Neutron activation analysis of archaeological materials: an overview of the ITN NAA laboratory, Portugal. *Archaeometry*, 49(2): 383–393.
- Dias, M. I. (1998). *Caracterização mineralógica e tecnológica de argilas especiais de bacias terciárias portuguesas*. Tese de Doutoramento, Univ. de Lisboa, 333 p.
- Dias, M. I., Prudêncio, M. I. & Gouveia, M. A. (2003). Geochemical study of clay materials in Fornos de Algodres region (Central Portugal) in an archaeometric view. A Clay Odyssey. In E. Dominguez, G. Mas & F. Cravero (Eds.), *Universidad Nacional del Sur, Departamento de Geología, Imprint: ELSEVIER* (pp. 65–70). Bahia Blanca, Argentina.
- Dias, M. I., Prudêncio, M. I. & Rocha, F. (2003). Amphorae production at Occidental Lusitania: identification of raw materials and production. In J. L. Pérez-Rodríguez, *Applied Study of Cultural Heritage and Clays, Sociedad Española de Arcillas (SEA)* (pp. 187–200). CSIC, Madrid.
- Dias, M. I., Prudêncio, M. I., Cardoso, G., Gouveia, A. M. & Rodrigues, S. (2001). Chemical characterisation of pottery from the kilns of Peniche (Portugal). A provenance study. In EDITOR, *Proceedings of the 6th European Meeting on Ancient Ceramics 2001* (pp. 99–108). LOCAL: EDITORA.
- Dias, M. I., Valera, A. C., Prudêncio, M. I. & Rocha, F. (in press). Tecnologias de produção cerâmica e exploração de matérias-primas nos Povoados do Moinho de Valadares 1 e Monte do Tosco 1. In *Monografia do Bloco 5, Minimização de Alqueva, EDIA*.
- Dias, M. I., Prudêncio, M. I., Valera, A. C., Sequeira Braga, M. A. & Gouveia, M. A. (2002). Provenance and Technology of Pre-Historic Pottery From Fornos de Algodres (Portugal): The Fraga da Pena archaeological site. In V. Kilikoglou, A. Hein & Y. Maniatis (Eds.), *Modern Trends in Scientific Studies on Ancient Ceramics* (pp. 253–264). British Archaeological Reports, International Series 1011.
- Dias, R. (2001). *Neotectónica da Região do Algarve*. Tese de Doutoramento, Fac. Ciências Univ. Lisboa, 369 p.
- Dias, M. I. & Prudêncio, M. I. (in press). On the importance of using Sc to normalize

- geochemical data previous to multivariate analysis applied to archaeometric pottery studies. *Microchemical Journal, Special Issue*.
- Dinis, P. & Soares, A. F. (2007). Controlling factors on clay mineral assemblages: insights from facies analysis of Pliocene to Pleistocene coastal margin deposits, Western Portugal. *Geologica Acta*, 5(2): 177–192.
- Domènech, R., Silva, C., Cachão, M. & Martinell, J. (1999). Una Megasuperficie bioerosionada en Oura (Albufeira): Implicaciones para la evolución sedimentaria de Mioceno de Algarve (S de Portugal). *Actas XV Jornadas Sociedad Española de Paleontología, Temas Geológico-Mineros ITGE, Madrid*, 26(1): 226–230.
- Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Marsigli, M. & Venturi, I. (1995). Evoluzione della microstruttura durante la cottura rapida di impasti per piastrelle porose. *Ceramurgia*, XXV: 301–314.
- Dondi, M., Fabri, B. & Guarini, G. (1998). Grain-size distribution of italian raw materials for building clay products: a reappraisal of the Winkler diagram. *Clay Minerals*, 33: 435–442.
- Duminuco, P., Messiga, B. & Riccardi, M. P. (1998). Firing process of natural clays. Some microtextures and related phase compositions. *Thermoch. Acta*, 321: 185–190.
- Dunoyer de Segonzac, G. (1969). Les minéraux argileux dans la diagenèse. Passage au métamorphisme. *Mém. 29, Serv. Carte Géol. Als. Lorr*, 320 p.
- Einsele, G. (1992). *Sedimentary basins. Evolution, facies and sediment budget*. New York: Springer Verlag, 628 p.
- Elderfield, H. & Sholkovitz, E. R. (1987). Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 82: 280–288.
- Esquevin, J. (1969). Influence de la composition chimique des illites sur la cristallinité. *Bulletin du Centre d' Études et de Recherches Scientifiques. Pau-S.N.P.A.*, 3: 147–154.
- Fedo, C. M., Nesbitt, H. W. & Young, G. M. (1995). Unraveling the effects of potassium metassomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23: 921–924.
- Feio, M. (1951). A evolução do relevo do Baixo Alentejo e Algarve. *Comun. Serv. Geol. Portugal*, XXXII(2): 303–481.
- Ferrari, S. & Gualtieri, A. F. (2006). The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics. *Appl. Clay Sci.*, 32: 73–81.
- Fiori, C. (1975). Efflorescence sui laterizi. *Ceramurgia*, 5: 96–99, 155–157, 203–205.
- Fisher, M. J. & Jeans, C. V. (1982). Clay mineral stratigraphy in the Permo-Triassic Red Bed sequences of BNOC 72/10–1A, western approaches, and the south Devon Coast. *Clay Minerals*, 17: 79–89.
- Fitton, G. (1997) - X-ray fluorescence spectrometry. In R. Gill (Ed.), *Modern analytical geochemistry: An introduction to quantitative chemical analysis for earth, environmental and materials scientists* (pp. 87–115). Longman.

- Fleet, A. J. (1984). Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In P. Hendersosn (Ed.), *Rare earth element geochemistry* (pp. 343–373). Amsterdam: Elsevier, 510 p.
- Fourcade, E., Azéma, J., Cecca, F., Bonneau, M., Peybernés, B. & Dercourt, J. (1991). Essai de reconstitution cartographique de la paléogéographie et des paléoenvironnements de la Téthys au Tithonique supérieur (138 à 135Ma). *Bull. Soc. Geol. France*, 162(6): 1197–1208.
- Fralick, P. (2003). Geochemistry of clastic sedimentary rocks: ratio techniques. In D. R. Lentz (Ed.), *Geochemistry of sediments and sedimentary rocks: evolutionary considerations to mineral deposit-forming environments*. (pp. 85–103). Canada: Geological Association of Canada, GeoText 4, 184 p.
- Frey, M. (1987). Very low-grade metamorphism of clastic sedimentary rocks. In M. Frey (Ed.), *Low temperature Metamorphism* (pp. 9–58). Glasgow & London: Blackie.
- Furlan, S., Clauer, N., Chaudhuri, S. & Sommer, F. (1996). K transfer during burial diagenesis in the Mahakam Delta Basin (Kalimantan, Indonesia). *Clays and Clay Minerals*, 44: 157–169.
- Galán, E. & Castillo, A. (1984). Sepiolite-palygorskite in Spanish Tertiary basin: genetical patterns in continental environments. In A. Singer & Galán, E. (Eds.), *Palygorskite-sepiolite, occurrences, genesis and uses. Developments in Sedimentology*, 37 (pp. 87–124). Amsterdam: Elsevier.
- Garrels, R. M. & Mackenzie, F. T. (1971). *Evolution of sedimentary rocks*. Norton, 397 p.
- Gaudette, H. E., Eades, J. L. & Grim, R. E. (1964). The nature of illite. *Clays and Clay Min.*, 13: 33–48.
- Giampaolo, C. & Lo Mastro, S. (2000). Analisi quantitativa delle argille mediante diffrazione a raggi X. In S. Fiore (Ed.), *Incontri Scientifici, vol. II - Metodi di Analisi di Materiali Argillosi* (PP. 109–146). Potenza: Istituto di Ricerca sulle Argille.
- Gibson, T. G., Bybell, L. M. & Mason, D. B. (2000). Stratigraphic and climatic implications of clay mineral changes around the Paleocene/Eocene boundary of the northeastern US margin. *Sedimentary Geology*, 134: 65–92.
- Gomes, C. (1988). *Argilas. O que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian (Ed.), 457 p.
- Gomes, C. (2007). Teaching clays in Aveiro. In *Invited Lectures, EUROCLAY2007* (pp. 7–17). Aveiro: Universidade de Aveiro.
- Gomes, C. S. F. (1988) - Argilas. O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian, 457 p.
- Gomes, C. S. F. (2002). *Argilas, aplicações na indústria*. Universidade de Aveiro, 337 p.
- Gonçalves, L. & Alves, M. I. C. (2005). Resíduos de exploração em areeiros de Trás-os-Montes oriental: Potencialidades como matéria-prima para a indústria cerâmica de construção. In *IV Seminário Recursos Geológicos, Ambiente e Ordenamento do Território* (A11). Vila Real.
- Gouveia, A. M. (1938). Algarve: Aspectos fisiográficos. Ed. Autor, 161 p.

- Gouveia, M. A. & Prudêncio, M. I. (2000). New data on sixteen reference materials obtained by INAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 245(1): 105–108.
- Gouveia, M. A., Prudêncio, M. I., Freitas, M. C., Martinho, E. & Cabral, J. M. P. (1987). Interference from uranium fission products in the determination of rare earths, zirconium and ruthenium by instrumental neutron activation analysis in rocks and minerals. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 114(2): 309–318.
- Gouveia, M. A., Prudêncio, M. I., Morgado, I. & Cabral, J. M. P. (1992). New data on the GSJ reference rocks JB-1a and JG-1a by instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 158(1): 115–120.
- Govindaraju, K. (1994). Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*, 18 (Special Issue).
- Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Smith, A. G., Agterberg, F. P., Bleeker, W., Cooper, R. A., Davydov, V., Gibbard, P., Hinnov, L. A., House, M. R., Lourens, L., Luterbacher, H. P., McArthur, J., Melchin, M. J., Robb, L. J., Shergold, J., Villeneuve, M., Wardlaw, B. R., Ali, J., Brinkhuis, H., Hilgen, F. J., Hooker, J., Howarth, R. J., Knoll, A. H., Laskar, J., Monechi, S., Plumb, K. A., Powell, J., Raffi, I., Röhl, U., Sadler, P., Sanfilippo, A., Schmitz, B., Shackleton, N. J., Shields, G. A., Strauss, H., Van Dam, J., Van Kolfshoten, T., Veizer, J. & Wilson, D. (2004). *A Geologic Time Scale 2004*. Cambridge University Press, 589 p.
- Grapes, R. (2006). *Pyrometamorphism*. Berlin: Springer-Verlag.
- Gromet, L. P., Dymek, R. F., Haskin, L. A. & Korotev, R. L. (1984). The “North American Composite”: it’s compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim Acta*, 48: 2469–2482.
- Guggenheim, S. & Martin, R. T. (1995). Definition of clay and clay mineral “Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 43: 255–256.
- Guggenheim, S., Adams, J. M., Bain, D. C., Bergaya, F., Brigatti, M. F., Drits, V. A., Formoso, M. L. L., Galán, E., Kogure, T. & Stanjek, H. (2006). Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale pour l’Étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, 54(6): 761–772.
- Guggenheim, S., Bain, D. C., Bergaya, F., Brigatti, M. F., Drits, V. A., Eberl, D. D. (Guest member), Formoso, M. L. L., Galán, E., Merriman, R. J. (Guest member), Peacor, D. R. (Guest member), Stanjek, H. & Watanabe, T. (2002). Report of the Association Internationale pour l’Étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2001: Order, disorder and crystallinity in phyllosilicates and the use of the “crystallinity index”. *Clays and Clay Minerals*, 50(3): 406–409.
- Halfar, J., Ingle Jr., J. & Godinez-Orta, L. (2004). Modern non-tropical mixed carbonate-siliciclastic sediments and environments of the southwestern Gulf of California, Mexico. *Sedimentary Geology*, 165: 93–115.
- Hallam, A. (1985). A review of Mesozoic climates. *Journal of Geological Society*, 142: 433–445.
- Hassan, S., Ishiga, H., Roser, B. P., Dozen, K. & Naka, T. (1999). Geochemistry of Permian–

- Triassic shales in the Salt Range, Pakistan: implications for provenance and tectonism at the Gondwana margin. *Chemical Geology*, 158: 293–314.
- Hein, A., Day, P. M., Gau Ontiveros, M. A. & Kilikoglou, V. (2004). Red clays from Central and Eastern Crete: geochemical and mineralogical properties in view of provenance studies on ancient ceramics. *Appl. Clay Sci.*, 24: 245–255.
- Heins, W. A. (1993). Source rock textures versus climate and topography as controls on the composition of modern, plutoniclastic sand. In M. J. Johnsson & A. Basu (Eds.), *Processes controlling the composition of clastic sediments* (pp. 135–146). Geological Society of America, Special Paper, 284.
- Heller-Kallai, L. & Rozenon, I. (1980). Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 28(5): 355–368.
- Hendriks, F., Kellner, T. & Liebermann, L. (1988). Origin and evolution of Upper Triassic to Miocene clay-mineral associations from the eastern Algarve of Portugal. *Ciências da Terra*, 9:129–140.
- Hillier, S. (1993). Origin, diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in Devonian lacustrine mudrocks, Orcadian Basin, Scotland. *Clays and Clay Minerals*, 41: 240–259.
- Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M. E. & Perry, E. A. (1976). Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 87: 715–737.
- Humphris, S. E. (1984). The mobility of the rare earth elements in the crust. In P. Henderson (Ed.), *Rare earth element geochemistry* (pp. 317–342). Elsevier.
- JCPDS-International Centre for Diffraction Data (1997). Joint Committee on Powder Diffraction Data.
- Jenkins, H. (1980). Cretaceous anoxic events: from continents to oceans. *J. Geol. Soc.*, 137(2): 171–188.
- Johnsson, M. J. (1993). The system controlling the composition of clastic sediments. In M. J. Johnsson & A. Basu (Eds.), *Processes controlling the composition of clastic sediments* (pp. 1–19). Geological Society of America, Special Paper, 284.
- Jones, B. F. & Galán, E. (1988). Sepiolite and palygorskite. In S. W. Bailey (Ed.), *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)*. *Reviews in Mineralogy*, 19 (pp. 631–674). Washington, D. C.: Mineralogical Society of America.
- Jordán, M. M., Boix, A., Sanfeliu, T. & De la Fuente, C. (1999). Firing transformations of Cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles. *Appl. Clay Sci.*, 14(4): 225–234.
- Jordán, M. M., Sanfeliu, T. & De la Fuente, C. (2001). Firing transformations of Tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci.*, 20: 87–95.
- Jorge, H. M. (colaboração de Costa, C. J. M.) (2001). *O Reactor Português de Investigação no panorama científico e tecnológico nacional 1959–1999: Contributo para a história e análise de valia dos laboratórios do Estado*. Ministério da Ciência e da Tecnologia,

- Instituto Tecnológico e Nuclear e Sociedade Portuguesa de Física.
- Kacim, S. & Hajjaji, M. (2003). Firing transformations of a carbonatic clay from the High-Atlas, Morocco. *Clay Minerals*, 38: 361-365.
- Kastner, M. & Siever, R. (1979). Low temperature feldspars in sedimentary rocks. *American Journal of Science*, 279: 435-479.
- Keller, W. D. (1970). Environmental aspects of clay minerals. *J. Sed. Geol.*, 40: 788-814.
- Kilikoglou, V. & Vekinis, G. (2002). Failure Prediction and Function Determination of Archaeological Pottery by Finite Element Analysis. *J. Archaeol. Sci.*, 29(11): 1317-1325.
- Kisch, H. J. (1990). Calibration of the anchizone: A critical comparison of illite "crystallinity" scales used for definition. *Journal of Metamorphic Geology*, 8: 31-46.
- Kisch, H. J. (1991). Illite crystallinity: recommendations on sample preparation, X-ray diffraction settings, and interlaboratory samples. *Journal of Metamorphic Geology*, 9: 665-670.
- Klein, C. & Hurlbut Jr., C. S. (after James D. Dana) (1985). *Manual of mineralogy* (twentieth edition). New York: John Wiley & Sons.
- Klinkhammer, G. P. & Palmer, M. R. (1991). Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 1799-1806.
- Krumm, H. (1969). A scheme of clay mineral stability in sediments based on clay mineral distribution in Triassic sediments of Europe. In *Proceedings of the International Clay Conference* (pp. 1: 313-324). Tokyo.
- Krumm, S. & Buggisch, W. (1991). Sample preparation effects on illite crystallinity measurement: Grain-size gradation and particle orientation. *Journal of Metamorphic Geology*, 9: 671-677.
- Krumm, S. (1996). WINFIT 1.2: version of November 1996 (The Erlangen geological and mineralogical software collection) of "WINFIT 1.0: a public domain program for interactive profile-analysis under WINDOWS". XIII Conference on Clay Mineralogy and Petrology, Praha, 1994. *Acta Universitatis Carolinae Geologica*, 38: 253-261.
- Kübler, B. (1964). Les argiles, indicateurs de métamorphisme. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 19: 1093-1112.
- Kübler, B. (1968). Evaluation quantitative du métamorphisme pour la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. Pau-SNPA*, 2: 385-397.
- Kutzbach, J. E. & Gallimore, R. G. (1989). Pangaeen climates: megamonsoons on the megacontinent. *Journal of Geophysical Research*, 94(D3): 3341-3357.
- Lev, S. M., McLennan, S. M., Meyers, W. J. & Hanson, G. N. (1999). Mineralogic controls on REE mobility during black shale diagenesis. *Journal of Sedimentary Research*, 69: 1071-1082.
- Lopes, C. (2002a). *Análise e modelação da Bacia do Algarve*. Tese Doutoramento, Univ. Nova de Lisboa, 173 p.
- Lopes, F. (2002b). *Análise tectono-sedimentar do cenozóico da margem algarvia*. Tese

- Doutoramento, Fac. Ciências e Tecnologia da Univ. de Coimbra, 593 p.
- López Aguayo F. & Caballero, M. A. (1973). Los minerales de la arcilla y su contribución a la diferenciación de facies sedimentarias. *Estudios Geológicos*, 29: 131-143.
- López Aguayo F. (1990). Aplicación de la mineralogia de arcillas al análisis de cuencas. In *Conferencias. IX e X Reun. Soc. Esp. Arcillas* (pp. 69-86).
- Lucas, D. B. (1991). Matérias primas naturais para a cerâmica e o vidro. *Geonovas, N°2 Especial (Seminário de recursos não metálicos)*: 16-27.
- Lynch, F. L. (1997). Frio Shale mineralogy and stoichiometry of the smectite-to-illite reaction: The most important reaction in clastic sedimentary diagenesis. *Clays and Clay Minerals*, 45: 618-631.
- Mackenzie, R. C. (1970). *Differential thermal analysis* 1 and 2. London: Academic Press.
- Maggetti, M. (1981). Composition of Roman pottery from Lousonna (Switzerland). In M. J. Hughes (Ed.), *Scientific Studies in Ancient Ceramics* (pp. 33-49). British Museum Occasional Papers, vol. 19.
- Maniatis, Y. & Tite, J. (1981). Technological examination of Neolithic-Bronze Age pottery from Central and Southeast Europe and from the Near East. *J. Archaeol. Sci.*, 8(1): 59-76.
- Maniatis, Y., Simopoulos, A. & Kostikas, A. (1983). Effect of reducing atmosphere on minerals and iron oxides developed in fired clays: the role of Ca. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 66: 773-781.
- Maniatis, Y., Simopoulos, A., Kostikas, A. & Perdikatsis, V. (1983). Effect of Reducing Atmosphere on Minerals and Iron-Oxides Developed in Fired Clays - the Role of Ca. *J. Amer. Cer. Soc.*, 66(11): 733-781.
- Manspeizer, W. (1994). The break-up of Pangea and its impact on climate: consequences of Variscan-Alleghanide orogenic collapse. In G. D. Klein (Ed.), *Paleoclimate, tectonics and sedimentation during accretion, zenith, and break-up of a supercontinent* (pp. 169-185). Geological Society of America Special Paper, 288.
- Manuppella, G. (1988). Litostratigrafia e tectónica da Bacia Algarvia. *Geonovas*, 10: 67-71.
- Manuppella, G. (coord.) (1992). Carta Geológica da Região do Algarve na escala 1:100 000. Nota Explicativa, *Serv. Geol. Port.*, 15 p.
- Manuppella, G., Ramalho, M. M., Antunes, A. T. & Pais, J. (1987a). Carta Geológica de Portugal na escala 1:50 000, Notícia Explicativa da Folha 53-A (Faro). *Serv. Geol. Port.*, 52 p.
- Manuppella, G., Ramalho, M. M., Antunes, A. T. & Pais, J. (1987b). Carta Geológica de Portugal na escala 1:50 000, Notícia Explicativa da Folha 53-B (Tavira). *Serv. Geol. Port.*, 36 p.
- Manuppella, G., Rocha, R. B., Marques, B. & Ramalho, M. M. (1984). *Cartografia Geológica do Algarve* (pp. 693-704). Comunicações apresentadas no 3º Congresso sobre o Algarve, 2.
- Manuppella, G.; Moreira, J. B.; Grade, J. M. L. & Moura, A. A. C. (1985). Contribuição para o conhecimento das argilas do Algarve. *Estudos, Notas e Trabalhos do Serv. Form. Mineiro*, 27: 59-76.
- Marques, B. & Rocha, R. B. (1981). Formações Jurássicas da região de Albufeira: estratigrafia,

- consequências cartográficas e tectónicas. *Ciências da Terra (UNL)*, 6: 39–48.
- Marques, B. (1983). *O Oxfordiano–Kimmeridgiano do Algarve oriental: estratigrafia, paleobiologia (Ammonoidea) e paleobiogeografia*. Tese de Doutoramento, Univ. Nova, Lisboa, 547 p.
- Marques, B. (1983). *O Oxfordiano–Kimmeridgiano do Algarve oriental: estratigrafia, paleobiologia (Ammonoidea) e paleobiogeografia*. Tese de doutoramento, Univ. Nova de Lisboa, 547 p.
- Marques, F. M. S. F. (1997). *As arribas do litoral do Algarve. Dinâmica, processos e mecanismos*. Tese de doutoramento, Fac. Ciências Univ. Lisboa, 556 p.
- Martineau, R., Walter-Simonnet, A. -V., Grobety, B. & Buatier, M. (2007). Clay resources and technical choices for Neolithic pottery (Chalain, Jura, France): chemical, mineralogical and grain-size analysis. *Archaeometry*, 49(1): 23–52.
- Martínez-Frías, J., Benito, R., Wilson, G., Delgado, Boyd, T. & Marti, K. (2004). Analysis and chemical composition of larnite-rich ultrarefractory materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 147: 204–210.
- Martin-Pozas, J. M. (1968). *El analisis mineralógico cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X*. Tese de Doutoramento, Univ. Granada.
- Martins, L. (1991). *Actividade ígnea mesozóica em Portugal (contribuição petrológica e geoquímica)*. Tese de Doutoramento, Fac. Ciências Univ. Lisboa, 418 p.
- Martins, V., Dubert, J., Jouanneau, J. M., Weber, O., Silva, E. F., Patinha, C., Dias, J. M. A. & Rocha, F. (2007). A multiproxy approach of the Holocene evolution of shelf-slope circulation on the NW Iberian Continental Shelf. *Marine Geology*, 239: 1–18.
- Marzoli, A., Renne, P., Piccirillo, E., Ernesto, M., Bellieni, G. & De Min, A. (1999). Extensive 200-Million Year Old Continental Flood Basalts of Central Atlantic Magmatic Province. *Science*, 284: 616–618.
- Matias, A. (2006). *Overwash sedimentary dynamics in the Ria Formosa barrier islands*. Tese de Doutoramento, Univ. do Algarve, 253 p.
- McHone, J. & Puffer, J. (2000). Flood basalt province of the Pangean Atlantic rift: regional extent and environmental significance. In: P. E. Olsen & P. M. LeTourneau (Eds.). *Aspects of Triassic–Jurassic Rift Basin Geoscience*. New York: Columbia University Press.
- McLennan, S. M. & Murray, R. W. (1999). Geochemistry of sediments. In C. P. Marshall & R. W. Fairbridge (Eds.), *Encyclopedia of Geochemistry* (pp. 282–292). Kluwer Academic Publishers.
- McLennan, S. M. & Taylor, S. R. (1991). Sedimentary rocks and crustal evolution revisited: tectonic setting and secular trends. *J. Geol.*, 99: 1–21.
- McLennan, S. M. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy*, 21: 169–200.
- McLennan, S. M. (1993). Weathering and global denudation. *J. Geol.*, 101: 295–303.
- McLennan, S. M. (2001). Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2: 2000GC00109.

- McLennan, S. M., Bock, B., Hemming, S. R., Hurowitz, J. A., Lev, S. M. & McDaniel, D. K. (2003). The roles of provenance and sedimentary processes in the geochemistry of sedimentary rocks. In D. R. Lentz (Ed.), *Geochemistry of sediments and sedimentary rocks: evolutionary considerations to mineral deposit-forming environments*. (pp. 7-38). Canada: Geological Association of Canada, GeoText 4, 184 p.
- McLennan, S. M., Hemming, S., McDaniel, D. K. & Hanson, G. N. (1993). Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. In: M. J. Johnsson & A. Basu (Eds.), *Processes controlling the composition of clastic sediments: Geological Society of America, Special Paper, n. 284* (pp. 21-40).
- McLennan, S. M., Simonetti, A. & Goldstein, S. L. (2000). Nd and Pb isotopic evidence for provenance and post-depositional alteration of the Paleoproterozoic Huronian Supergroup, Canada. *Precambrian Research*, 102: 263-278.
- McLennan, S. M., Taylor, S. R., McCulloch, M. T. & Maynard, J. B. (1990). Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2015-2050.
- Mellinger, R. M. (1979). Quantitative X-ray diffraction analysis of clay minerals. An evaluation. *Saskatchewan Res. Council, Canada, SRC Report*, G-79: 1-46.
- Meunier, A. & Velde, B. (2004). *Illite*. Springer, 286 p.
- Meunier, A. (2005). *Clays*. Berlin: Springer, 472 p.
- Millot, G. (1964). *Géologie des Argiles*. Masson, 499 p.
- Millot, G. (1967). Les deux grandes voies de l' évolution des silicates à la surface de l' écorce terrestre. *Rev. Quest. Sci.*, 138: 337-357.
- Millot, G. (1970). *Geology of clays*. Berlin: Springer Verlag.
- Milodowski, A. E. & Zalasiewicz, J. A. (1991). Redistribution of rare earth elements during diagenesis of turbidite/hemipelagite mudrock sequences of Llandovery age from central Wales. In A. C. Morton, S. P. Todd & P. D. W. Haughton (Eds.), *Developments in Sedimentary Provenance Studies* (pp. 101-124). Geological Society of London, Special Publication, 57.
- Mirabella, A. (2000). La caratterizzazione dei minerali argillosi mediante la diffrazione ai raggi X. In S. Fiore (Ed.), *Incontri Scientifici, vol. II - Metodi di Analisi di Materiali Argillosi* (pp. 73-108). Potenza: Istituto di Ricerca sulle Argille.
- Miyashiro, A. (1994). *Metamorphic petrology*. UCL Press, London.
- Molera, J., Pradell, T. & Vendrell-Saz, M. (1998). The colours of Ca-rich ceramic pastes: origin and characterization. *Appl. Clay Sci.*, 13: 187-202.
- Moore, D. M. & Reynolds Jr., R. C. (1997). *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals* (2nd edition). Oxford: Oxford University Press, 378 p.
- Moreira, J. C. B. & Romão, M. L. (1982). Matérias-primas não metálicas para as indústrias de cerâmica e do vidro. *Boletim de Minas*, 19(3).

- Moreira, J. C. B. (1991). Matérias primas não-metálicas para o abastecimento da indústria cerâmica. *Geonovas, N°2 Especial (Seminário de recursos não metálicos)*, 1-15.
- Moreira, J. C. B. (1997). Matérias-primas minerais não-metálicas. Situação actual e perspectivas. *Boletim de Minas*, 34 (4): 379-432.
- Moropoulou, A., Bakolas, A. & Bisbikou, K. (1995). Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies. *Thermoch. Acta*, 2570:743-753.
- Mougenot, D., Monteiro, J. H., Dupeuble, P. A. & Malod, J. A. (1979). Le marge continental sud-portugaise: évolution structurale et sédimentaire. *Ciências da Terra (UNL)*, 5: 223-246.
- Mougenout, D. (1989). Geologia da Margem Portuguesa. Tese Univ. Pierre et Marie Currie, Paris VI, 259 p.
- Moura, D. & Boski, T. (1994). Ludo Formation - a new lithostratigraphic unit in Quaternary of Central Algarve. *Gaia*, Lisboa, 9: 95-98.
- Moura, D. & Boski, T. (1999). Unidades litostratigráficas do Pliocénico e Plistocénico no Alvarve. *Comun. Serv. Geol. e Mineiro*, 86: 85-106.
- Moura, D. (1998). *Litostratigrafia do Neogénico terminal e Plistocénico na Bacia Centro-Algarve. Evolução paleoambiental*. Tese de Doutoramento, Univ. do Algarve, 252 p.
- Moura, D., Albardeiro, L., Rodrigues, A. L., Veiga-Pires, C. & Boski, T. (2006). Os aeolianitos como indicadores das variações do nível médio do mar. Baía da Armação de Pêra (Algarve, Portugal). In J. Mirão & A. Balbino, *VII Congresso Nacional de Geologia* (pp. 413-415). Estremoz: Univ. Évora.
- Moura, D., Boski, T. & Dias, R. P. (1998). Sedimentação detrítica durante o Pliocénico e Plistocénico no Algarve Central. Actas do V Congresso Nacional de Geologia. *Comun. Inst. Geol. e Mineiro*, 84(1): A177-A180.
- Moura, D., Veiga-Pires, C., Albardeiro, I., Boski, T., Rodrigues, A.L., Tareco, H. (2007). Holocene sea level fluctuations and coastal evolution in the central Algarve (southern Portugal). *Marine Geology*, 237: 127-142.
- Mouterde, R. (1971). Esquisse de l' évolution biostratigraphique de la Peninsule Ibérique au Jurassique. *Cuad. Geol. Iberica*, 2: 21-31.
- Munhá, J. (1976). Nota preliminar sobre o metamorfismo na Faixa Piritosa Portuguesa. *Comun. Serv. Geol. Port.*, 60: 151-161.
- Munhá, J. (1990). Metamorphic evolution of the South Portuguese Zone/Pulo do Lobo Zone. In: R. D. Dallmeyer & E. Martínez García (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (pp. 363-368). Berlin: Springer-Verlag.
- Murad, E. & Wagner, U. (1994). The Mossbauer spectrum of illite . *Clay Minerals*, 29: 1-10.
- Murad, E. & Wagner, U. (1998). Clays and clay minerals: The firing process. *Hyperfine Interactions*, 117: 337-356.
- Murphy, M. & Salvador, A. (1999). International Stratigraphic Guide - An abridged version. *Episodes*, Beijing, 22(4): 255-271.

- Nakamura, N. (1974). Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 757-775.
- Navarro, J. A. (2006). Comparación entre $MgAl_2O_4$ sintetizado por medio de sol-gel contra otros métodos. *Ingenierías*, IX(31): 45-51.
- Nesbitt, H. W. & Young, G. M. (1984). Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1523-1534.
- Nesbitt, H. W. & Young, G. M. (1989). Formation and diagenesis of weathering profiles. *J. Geol.*, 97: 129-147.
- Nesbitt, H. W. & Young, G. M. (1996). Petrogenesis of sediments in the absence of chemical weathering: effects of abrasion and sorting on bulk composition and mineralogy. *Sedimentology*, 43: 341-358.
- Nesbitt, H. W. & Young, G. M., McLennan, S. M. & Keays, R. R. (1996). Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies. *J. Geol.*, 104: 525-542.
- Nesbitt, H. W. (1979). Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279: 206-210.
- Nesbitt, H. W. (2003). Petrogenesis of siliciclastic sediments and sedimentary rocks. In D. R. Lentz (Ed.). *Geochemistry of sediments and sedimentary rocks: evolutionary considerations to mineral deposit-forming environments*. (pp. 39-51). Canada: Geological Association of Canada, GeoText 4, 184 p.
- Nesbitt, H. W., Fedo, C. M. & Young, G. M. (1997). Quartz and feldspar stability, steady and non-steady-state weathering and petrogenesis of siliciclastic sands and muds. *J. Geol.*, 105: 173-191.
- Nesbitt, H. W., MacRae, N. D. & Kronberg, B. I. (1990). Amazon deep-sea fan muds: light REE enriched products of extreme chemical weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 100: 118-123.
- Net, L. I., Alonso, M. S. & Limarino, C. O. (2002). Source rock and environmental control on clay mineral associations. Lower section of Paganzo Group (Carboniferous), Northwest Argentina. *Sedimentary Geology*, 152: 183-199.
- Nieto, F. & Abad, I. (2007). Clay-slate evolution. Onset of metamorphism. In *Invited lectures, EUROCLAY2007* (pp. 34-41). Aveiro.
- Noestaller, T. (1987). Small-scale mining: a review of the issues. World Bank technical paper N° 75, Industry and Finance Series, Washington, DC.
- Norman, M. D. & De Deckker, P. (1990). Trace metals in lacustrine and marine sediments: a case study from the gulf of Carpentaria, northern Australia. *Chemical Geology*, 82: 299-318.
- Okada, K. & Otsuka, N. (1986). Characterization of spinel phase from $SiO_2-Al_2O_3$ xerogels and the formation process of mullite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(9): 652-656.
- Oliveira, J. C. (2005). *O Reactor Nuclear Português: Fonte de conhecimento*. Santarém: O Mirante.

- Oliveira, J. T. (1983). The marine carboniferous of South Portugal: a stratigraphic and sedimentological approach. In: M. J. L. Sousa & J. T. Oliveira (Eds.) *The Carboniferous of Portugal* (pp. 3–37). Lisboa: Mem. Serv. Geol. Port., 29.
- Oliveira, J. T. (1990). Stratigraphy and synsedimentary tectonism. In: R. D. Dallmeyer & E. Martínez García (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (pp. 334–347). Berlin: Springer-Verlag.
- Oliveira, J. T. (Coord.) (1984). Carta Geológica de Portugal na escala 1:200 000, Notícia Explicativa da Folha 7. *Serv. Geol. de Portugal*, 77 p.
- Oliveira, J. T. (Coord.) (1992). Carta Geológica de Portugal na escala 1:200 000, Notícia Explicativa da Folha 8. *Serv. Geol. de Portugal*, 91 p.
- Oliveira, J. T., Horn, M. & Paproth, E. (1979). Preliminary note on the stratigraphy of the Baixo Alentejo Flysch Group, Carboniferous of Southern Portugal and on the paleogeographic development, compared to corresponding units in Northwest Germany. *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 65: 151–168.
- Oliveira, J. T., Pereira, E., Ramalho, M. M., Antunes, M. T. & Monteiro, J. H. (Coord.) (1992). Carta Geológica de Portugal, na escala de 1:500 000. *Serv. Geol. de Portugal*, Lisboa.
- Op De Beeck, J. (1972). Gelian program. Institute for Nuclear Sciences, University of Ghent.
- Op De Beeck, J. (1974). Olive program. Institute for Nuclear Sciences, university of Ghent.)
- Op De Beeck, J. (1977). Activation analysis: a basis for chemical similarity and classification. *J. Radioanal. Chem.*, 37: 213–221.
- Ortega Huertas, M. (1995). The geochemistry and mineralogy of clay sedimentation as a contribution to basin analysis. In S. Fiore (Ed.), *Incontri Scientifici, vol 1, Istituto di Ricerca sulle Argille* (p. 161–177). Potenza.
- Ortega Huertas, M., Palomo, I., Moresi, M. & Oddone, M. (1991). A mineralogical and geochemical approach to establishing a sedimentary model in a passive continental margin (Subbetic Zone, Betic Cordilleras, SE Spain). *Clay Minerals*, 26: 389–407.
- Orts, M. J., Escardino, A., Amoros, J. L. & Negre, F. (1993). Microstructural changes during firing of stoneware floor tiles. *Appl. Clay Sci.*, 8: 193–205.
- Pais, J. (1982). O Miocénico do Litoral Sul Português. Ensaio de síntese. Estudo Complem. Grau de Doutor (UNL), Lisboa, 47 p.
- Pais, J., Legoinha, P., Elderfield, H., Sousa, L. & Stevens, M. (2000). The Neogene of Algarve (Portugal). *Ciências da Terra*, 14: 277–288.
- Palain, C. (1976). Une série détritique terrigène, les “Grés de Silves”. Trias et Lias Inférieur du Portugal. *Mem. Ser. Geol. Portugal*, Lisboa, Nova Série, 25, 377 p.
- Palomares, M. & Arribas, J. (1993). Modern stream sands from compound crystalline sources: composition and sand generation index. In M. J. Johnsson & A. Basu (Eds.), *Processes controlling the composition of clastic sediments* (pp. 313–322). Geological Society of America, Special Paper, 284.

- Palomo, I. (1987). Mineralogía y geoquímica de sedimentos pelágicos del Jurásico inferior de las Cordilleras Béticas (SE España). Tese, Univ. de Granada, Espanha.
- Palomo, I., Ortega Huertas, M. & Fenoll Hach-Alí, P. (1985). The significance of clay minerals in studies of the evolution of the Jurassic deposits of the Betic Cordillera, SE Spain. *Clay Minerals*, 20: 39-52.
- Parant, B. (1963). Reconnaissance géologique de l' Algarve. *Relatório Interno da Comp. Port. Petrol.*, pl. I-IX: 1-14.
- Parrish, J. T. (1993). Climate of the supercontinent Pangea. *Journal of Geology*, 101: 215-233.
- Paterson, E. & Swaffield, R. (1987). Thermal analysis. In M. J. Wilson, *A handbook of determinative methods in clay mineralogy* (pp. 99-132). Glasgow and London: Blackie.
- Pavia, G. & Strurani, C. (1968). Étude biostratigraphique du Bajocien des chaînes subalpines aux environs de digne. *Boll. Soc. Geol. Ital.*, Roma, 87: 305-316.
- Pereira, H. & Moura, D. (2006). Inventariação do Património Paleontológico da Jazida fossilífera de Cacela (Parque Natural da Ria Formosa, Algarve, Portugal). VII Cong. Nacional de Geologia, Universidade de Évora. Livro de Resumos, III: 961-964.
- Pereira, H. G. (1988-2002). *Métodos de classificação*. Textos de apoio ao Curso Intensivo de Análise de Dados. Lisboa: Centro de Geo-Sistemas do Instituto Superior Técnico.
- Pereira, V. M. C. (1970). Substâncias minerais não metálicas do Distrito de Faro. Contribuição para o seu conhecimento. *Estudos, Notas e Trabalhos do Serv. Fom. Mineiro*, XIX(3-4): 323-361.
- Pettijohn, F. J., Potter, P. E. & Siever, R. (1973). *Sand and sandstone*. New York: Springer, 618 p.
- Pereira, Z. (1999). Palinostratigrafia do Sector Sudoeste da Zona Sul Portuguesa. *Comun. Serv. Geol. e Mineiro*, 86: 25-58.
- Perlman, I. & Asaro, F. (1969). Pottery analysis by neutron activation. *Archaeometry*, 11: 21-52.
- Peters, T. & Iberg, R. (1978). Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays. *Ceram. Bull.*, 57: 503-509.
- Prates, S. C. (1986). *O Cretácico detrítico do Algarve*. Tese de Doutoramento. Fac. Ciências, Univ. Lisboa, 351 p.
- Pratsch, J. C. (1958). Stratigraphisch-tektonische Untersuchungen im Mesozoikum von Algarve (Südportugal). *Beih. zum Geol. Jahr.*, Hannover, heft 30, 123 p.
- Prudêncio, M. I. (1987). *Contribuição para o estudo da proveniência das argilas usadas no fabrico de cerâmica cinzenta fina local e regional de Conímbriga*. Dissertação apresentada em Provas de Acesso a Investigadora Auxiliar da carreira de investigação, ICEN-LNETI, 133 p.
- Prudêncio, M. I., Braga, M. A. S., Oliveira, F., Dias, M. I., Delgado, M. & Martins, M. (2006). Raw material sources for the roman bracarense ceramics (NW Iberian Peninsula). *Clays and Clay Minerals*, 54(5): 638-649.

- Prudêncio, M. I., Dias, M. I., Marques, R., Franco, D., Gouveia, M. A. (2005). *O Bromo como indicador geoquímico de cerâmicas arqueológicas*. In: Libro de Resúmenes do VI Cong. Ibérico de Arqueometria (pp. 56). Girona.
- Prudêncio, M. I., Gouveia, M. A. & Cabral & J. M. P. (1986). Instrumental Neutron Activation Analysis of two french geochemical reference samples – basalt BR and Biotite Mica-Fe. *Geostandards Newsletter*, 10(1): 29–31.
- Prudêncio, M. I., Gouveia, M. A. & Cabral, J. M. P. (1988). Instrumental neutron activation analysis of NBS-97A flint clay and NBS-98A plastic clay reference samples with a view to their use as standards for archaeological pottery studies and clay studies. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 6(1): 103–111.
- Prudêncio, M. I., Gouveia, M. A. & Sequeira Braga, M. A. (1995). REE distribution in present-day and ancient surface environments of basaltic rocks (Central Portugal). *Clay Minerals*, 30: 239–248.
- Prudêncio, M. I., Sequeira Braga, M. A. & Cabral, J. M. P. (1993). REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalts. *Chem. Geol.*, 107: 251–254.
- Prudêncio, M. I., Soares, A. M., Araújo, M. F., Gouveia, A., Dias, M. I., Waerenborgh, J. C. & Alves, L. C. (1999). Ciências aplicadas à arqueologia: Trabalho desenvolvido no Instituto Tecnológico e Nuclear. *Trabalhos de Arqueologia da EAM*, 5: 1–7.
- Ramalho, M. (1985). Considérations sur la biostratigraphie du Jurassique supérieur de l' Algarve oriental (Portugal). *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 71(1): 41–50.
- Rey, J. (1982). Le Cretacé dans la région de Faro (Algarve, Portugal). *Comun. Serv. Geol. Port.*, 68(2): 225–236.
- Rey, J. (1983). Le Cretacé de l' Algarve: Essai de synthèse. *Comun. Serv. Geol. Port.*, 69(1): 87–101.
- Rey, J. (1986). Micropaleontological assemblages, paleoenvironments and sedimentary evolution of the Cretaceous deposits in the Algarve (Southern Portugal). *Palaeog. Palaeoclim. Palaeoecol.*, 55: 230–246.
- Rey, J., Dinis, J., Callapez, P., Cunha, P. (2006). Da rotura continental à margem passiva. Composição e evolução do Cretácico de Portugal. *Cadernos Geologia Portugal*. Lisboa: Inst. Geol. Mineiro, 35 p.
- Ribeiro, A. & Silva, J. B. (1983). Structure of the South Portuguese Zone. In: M. L. Sousa & J. T. Oliveira (Eds.). *The Carboniferous of Portugal* (pp. 83–89). Lisboa: Mem. Serv. Geol. Port.
- Ribeiro, A., Antunes, M. T., Ferreira, M. P., Rocha, P. B., Soares, A. F., Zbyszewski, G., Almeida, F., Moitinho de Carvalho, D. & Monteiro, J. H. (1979). Introduction à la Géologie Générale du Portugal. *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa, 114 p.
- Ribeiro, A., Cabral, J., Batista, R. & Matias, L. (1996). Stress pattern in Portugal mainland and the adjacent Atlantic region, West Iberia. *Tectonics*, 15(2): 641–659.
- Ribeiro, A., Oliveira, J. T., Ramalho, M. M., Ribeiro, M. L. & Silva, L. (1987). Carta Geológica

- de Portugal na escala 1:50 000, Notícia Explicativa da Folha 48-D (Bordeira). Serviços Geológicos de Portugal, 31 p.
- Ribeiro, C & Terrinha, P. (2007). Formation, deformation and chertification of systematic clastic dykes in a differentially lithified carbonate multilayer. SW Iberia, Algarve Basin, Lower Jurassic. *Sedimentary Geology*, 196: 201–215.
- Ribeiro, C. (2005). *Evolução diagenética e tectono-sedimentar do Carixiano da região de Sagres, Bacia Algarvia*. Tese de Doutoramento, Univ. de Évora.
- Riccardi, M.P., Messiga, B. & Duminuco, P. (1999). An approach to the dynamics of clay firing. *Appl. Clay Sci.*, 15: 393–409.
- Rice, P. M. (1987). *Pottery analysis: A sourcebook*. Chicago: University of Chicago Press, 559 p.
- Riché, P. (1962). Note sur le bassin mesozoïque et tertiaire de l' Algarve. *Relatório Interno da Comp. Port. Petrol.*, pl. 3: 1–10.
- Rocha, F. & Gomes, C. (1990). Determinação da cristalinidade de minerais argilosos por DRX. Aplicações práticas a problemas de litostратigrafia. *Geociências*, 5(2): 37–50.
- Rocha, F. J. F. T. (1993). *Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e paleoambientais na bacia sedimentar de Aveiro*. Tese de Doutoramento, Univ. Aveiro, 399 p.
- Rocha, R. (1976). Estudo estratigráfico e paleontológico do Jurássico do Algarve ocidental. *Ciências da Terra*, 2, 178 p.
- Rocha, R. B., Marques, B. L., Antunes, M. T. & Pais, J. (1989). Carta Geológica de Portugal na escala 1:50 000, Notícia Explicativa da Folha 52-B (Albufeira). *Serv. Geol. Port.*, 36 p.
- Rocha, R. B., Ramalho, M. M., Manuppella, G., Zbyszewski, G. & Coelho, V. P. (1979). Carta Geológica de Portugal na escala 1:50 000, Notícia Explicativa da Folha 51-B (Vila do Bispo). *Serv. Geol. Port.*, 118 p.
- Rollinson, H. (1993). *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Singapore: Longman, 352 p.
- Romariz, C., Correia, F., Prates, S. (1979). Contributions a la Connaissance de l' Algarve (Portugal) II. Un nouveaux facies du Miocène. *Bol. Museu e Lab. Min. e Geol. da Fac. Ciências Lisboa*, 16(1): 265–271.
- Romariz, C., Silva, M. O., Almeida, C. & Palma, F. (1976). Episódios vulcano-sedimentares no Algarve (Nota Prévia). *Bol. Museu e Lab. Min. e Geol. da Fac. Ciências Lisboa*, 14(2): 373–376.
- Rye, O. S. & Duerden, P. (1982). Papuen pottery sourcing by PIXE: preliminary studies, *Archaeometry*, 24: 59–64.
- Sanei, H., Goodarzi, F. & Flier-Keller, E. (2001). Historical variation of elements with respect to different geochemical fractions in recent sediments from Pigeon Lake, Alberta, Canada. *J. Environ. Monit.*, 3: 27–36.
- Santos, A. (2005). *Tafonomia e Paleoicnologia do Neogénico Superior no sector de Cacela - Huelva (SE da Ibéria)*. Tese de Doutoramento, Fac. Ciências Mar Ambiente Univ. Algarve, 308 p. +

98 p. Anexos.

- Santos, A., Boski, T., Cachão, M., Moura, D., Fonseca, L. (1998). Jazida fossilífera de Cacela (Parque Natural da Ria Formosa, Algarve): um exemplo de Património Paleontológico a salvar. *Actas do V Congresso Nacional de Geologia. Comun. Inst. Geol. Mineiro*, 84(2): G26-G29.
- Santos, P. S. (1989). *Ciência e tecnologia de argilas* (2ª edição), Vol. 1. São Paulo: Edgard Blücher, 408.91 p.
- Sartori, R., Torelli, L., Peis, D. & Lodolo, E. (1994). Eastern segment of the Azores-Gibraltar line (central-eastern Atlantic): An oceanic plate boundary with diffuse compressional deformation. *Geology*, 22: 555-558.
- Sayles, F. L. & Mangelsdorf, P. C. (1977). The equilibrium of clay minerals with seawater: exchange reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 951-960.
- Schermerhorn, L. J. C. (1971). An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Bol. Geol. Min.*, 82(3/4): 239-268.
- Schlager, W. (1981). The paradox of drowned reefs and carbonate platforms. *Geol. Soc. Bull.*, 92: 197-211.
- Schmidt-Reinholz, Ch. (1993). Limiting efflorescence and leaching in facing brick masonry - causes, reduction through technological measures, additives and post-treatment. *Tile & Brick Int.*, 9(4): 199-204.
- Schultz, L. G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geol. Survey, Prof. Paper*, 391-C: 1-31.
- Schwertmann, U. (1984). The double dehydroxylation peak of goethite. *Thermochim. Acta*, 78: 39-46.
- Segnit, E. R., Anderson, C. A. (1972). Scanning electron microscopy of fired illite. *Brit. Ceram. Soc.*, 71: 85-88.
- Shepard, F.P. (1954). Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrography*, 24: 151-158.
- Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P. G., Cheburkin, R., Gloor, M., Kramers, J. D. Reese, S. & van der Knaap, W. O. (1998). History of atmospheric lead deposition since 12.370 ¹⁴C yr BP from a Peat Cog, Jura Mountains, Switzerland. *Science*, 281: 1635-1640.
- Silva, C, Cachão, M., Martinell, J., Doménech, R. (1999). Bioerosional evidence of rocky palaeoshores in the Neogene of Portugal: environmental and stratigraphical significance. *Bull. Geol. Soc. Denmark*, 45: 156-160.
- Silva, J. B., Oliveira, J. T. & Ribeiro, A. (1990). Structural Outline. In: R. D. Dallmeyer & E. Martínez García (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (pp. 348-362). Berlin, Springer-Verlag.
- Silva, M. L. (1988). *Hidrogeologia do Miocénico do Algarve*. Tese de Doutoramento. Fac. Ciências Univ. Lisboa, 260 p.

- Silva, M. O. (1984). *Hidrogeologia do Algarve Oriental*. Tese de Doutoramento. Fac. Ciências Univ. Lisboa, 260 p.
- Singer, A. (1980). The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soils and weathering profiles. *Earth Science Reviews*, 15: 303–326.
- Singer, A. (1984). The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments. A review. *Earth Science Reviews*, 21: 251–293.
- Skinner, J. (2000). Pipet and X-ray grain-size analysers: comparison of methods and basic data. Federal Interagency Sedimentation Project. Report 00, 78 p. (<http://fisp.wes.army.mil>).
- Smith, J. V. (1953). Re-examination of the crystal structure of melilite. *Amer. Min.*, 38: 643.
- Sneath, P. H. A. & Sokal, R. R. (1973). *Numerical Taxonomy: The principles and practice of numerical classification*. San Francisco: W. H. Freeman and Company.
- Sousa (2005). Análise multivariada. Textos de apoio aos curso “Análise espacial de dados para as Ciências Sociais e do Ambiente”. Centro de Georrecursos do Instituto Superior Técnico.
- Speakman, R. J. & Glascock, M. D. (2007). Acknowledging fifty years of neutron activation analysis in archaeology. *Archaeometry*, 49(2): 179–183.
- Srivastava, S., Roest, W., Kovacs, L., Oakey, G., Lévesque, S., Verhoef, J. & Macnab, R. (1990). Motion of Iberia since the Late Jurassic: Results from detailed aeromagnetic measurements in the Newfoundland Basin. *Tectonophysics*, 184: 229–260.
- Stern, W. B., Mullis, J., Rahn, M. & Frey, M. (1991). Deconvolution of the first “illite” basal reflection. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 71: 453–462.
- Summa, V. (2000). Analisi granulometrica dei sedimenti. In S. Fiore (Ed.), *Incontri Scientifici, vol. II - Metodi di Analisi di Materiali Argillosi* (PP. 19–29). Potenza: Istituto di Ricerca sulle Argille.
- Taylor, R. J., Robinson, V. J. & Gibbins, D. J. L. (1997). An investigation of the provenance of the roman amphora cargo from the Plemmirio B shipwreck. *Archaeometry*, 39(1): 9–21.
- Taylor, S. R. & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford: Blackwell Scientific Publications.
- Teixeira, C. & Gonçalves, F. (1980). *Introdução à Geologia de Portugal*. Lisboa: Inst. Nac. Inv. Cient., 475 p.
- Terrinha, P. (1998). *Structural geology and tectonic evolution of the Algarve Basin, South Portugal*. PhD dissertation. Imperial College, London, 430 p.
- Terrinha, P., Ribeiro, C., Kulberg, J. C., Lopes, C., Rocha, R. & Ribeiro, A. (2002). Compressive Episodes and Faunal Isolation during Rifting, Southwest Iberia. *J. Geology*, 110: 101–113.
- Terrinha, P., Rocha, R., Rey, J., Cachão, M., Moura, D., Roque, C., Martins, L., Valadares, V., Cabral, J., Azevedo, M. R., Barbero, L., Clavijo, E., Dias, R. P., Gafeira, J., Matias,

- H., Matias, L., Madeira, J., Marques da Silva, C., Munhá, J., Rebelo, L., Ribeiro, C., Vicente, J. & Youbi, N. (2006). A Bacia do Algarve: Estratigrafia, paleogeografia e tectónica. In: R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha & J. C. Kullberg (Eds), *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria* (pp. 247–316). Univ. Évora.
- Thiry, M. & Jacquin, T. (1993). Clay mineral distribution related to rift activity, sea level changes and paleoceanography in the Cretaceous of the Atlantic Ocean. *Clay Minerals*, 28: 61–84.
- Thiry, M. (2000). Paleoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth Science Reviews*, 49: 201–221.
- Thorez, J. (1976). *Practical identification of clay minerals*. Bélgica: G. Lelotte, 90 p.
- Tite, M. S. & Maniatis, Y. (1975). Examination of ancient pottery using the scanning electron microscope. *Nature*, 257: 122–123.
- Traoré, K., Kabré, T. S. & Blanchart, P. (2000). Low temperature sintering of a pottery clay from Burkina Faso. *Appl. Clay Sci.*, 17: 279–292.
- Traoré, K., Kabré, T. S. & Blanchart, P. (2003). Gehlenite and anorthite crystallization from kaolinite and calcite mix. *Ceram. Int.*, 29: 377–383.
- Trauth, N. (1977). Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. *Sci. Géol Mem.*, 49, 195 p.
- Trindade, M. J., Coroado, J., Rocha, F., Prudêncio, M. I. & Dias, M. I. (2006). Clay materials compositional variability with temperature applied to archaeological ceramic production studies. *Abstracts book of the 36th International Symposium on Archaeometry* (pp. 266). Quebec (Canada),
- Trindade, M. J., Dias, M. I., Coroado, J. & Rocha, F. (submetido à Applied Clay Science). Mineralogical transformations of high calcareous clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays.
- Trindade, M. J., Dias, M. I., Rocha, F., Coroado, J. & Prudêncio (2007). Comparison of mineralogical transformations by firing calcite and dolomite rich clays, used as raw materials for ancient ceramic production in Algarve region, Portugal. *Abstracts book of the 9th European Meeting on Ancient Ceramics (EMAC07)*. Budapest, Hungary.
- Trindade, M. J., Rocha, F. & Dias, M. I. (2006). Geochemical and mineralogical characterization of a Lower Cretaceous sedimentary profile from central Algarve (Portugal). *J. Geochim. Expl.*, 88: 450–453.
- Vandecasteele, C. (1991). Activation Analysis: Present Status in Relation to Other Analytical techniques. In M. Grasserbauer; J. F. K. Huber, W. Wegscheider (Eds.), *Euroanalysis VII: Reviews on Analytical Chemistry. Special Issue of Mikrochimica Acta, vol. 1991, II, No. 1–6* (379–389). Wien (New York): Springer-Verlag.
- Vanney, J. & Mougnot, D. (1981). *La plate-forme continentale portugaise et les provinces adjacentes. Analyse géomorphologique*. Lisboa: Mem. Ser. Geol. Portugal, 28, 86 p.
- Veksler, I. V. & Fedorchuk (1998). Phase equilibria in the silica-undersaturated part of the

- KAlSiO₄-Mg₂SiO₄-Ca₂SiO₄-SiO₂ system at 1 atm and the larnite-normative trend of melt evolution. *Contrib. Miner. Petrol.*, 131: 347-363.
- Velde, B. & Druc, I. C. (1999). *Archaeological ceramic materials: origin and utilization*. Berlin: Springer, 299 p.
- Velde, B. (1965). Experimental determination of muscovite polymorphs stabilities. *Amer. Miner.*, 50: 436-449.
- Velde, B. (1985). *Clay minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence. Developments in Sedimentology 40*. Amsterdam: Elsevier, 427 p.
- Velde, B. (2004). Green clay minerals. In F. T. Mackenzie (Eds.), *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks* (pp. 309-324) Vol. 7 *Treatise on Geochemistry* (H. D. Holland & K. K. Turekian Eds.). Oxford: Elsevier-Pergamon.
- Vera, J. A., Palomo, I. & Ortega Huertas, M. (1989). Influencia del paleokarst en la mineralogía de arcillas del lias de Algarinejo (Subbético Medio). *Geogaceta*, 6: 16-19.
- Verati, C., Rapaille, C., Féraud, G., Marzoli, A., Bertrand, H. & Youbi, N. (2005). ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages and duration of the Central Atlantic Magmatic Province volcanism in Morocco and Portugal and its correlation to the Triassic-Jurassic boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 244: 308-325.
- Zbyszewski (1958). Le Quaternaire du Portugal. *Separata do Bol. Serv. Geol. Port.*, XIII: I-II.
- Weaver, C. E. (1984). Origin and geologic implications of the palygorskite deposits of SE United States. In A. Singer & Galán, E. (Eds.), *Palygorskite-sepiolite, occurrences, genesis and uses. Developments in Sedimentology, 37* (pp. 39-58). Amsterdam: Elsevier.
- Weaver, C. E. (1989). *Clays, muds and shales. Developments in sedimentology, 44*. Amsterdão: Elsevier.
- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1217-1232.
- White, J. L. (1962). X-ray diffraction studies on weathering of muscovite. *Soil Sci.*, 93: 16-21.
- Widemann, F. (1980). Neutron activation analysis for provenance studies of archaeological artefacts. *J. Radioanal. Chem.*, 55 (2), 271-281.
- Wilson, M. J. (1987). X-ray powder diffraction methods. In M. J. Wilson (Ed.), *A handbook of determinative methods in clay mineralogy* (pp. 26-98). Glasgow and London: Blackie.
- Winkler, H. (1954). Bedeutung der korngrossen-verteilung und des mineral-bestandes von tonen für die herstellung grobkeramischer erzeugnisse. *Berichte Deutsche Keramische Gesellschaft*, 37(10): 337-343.
- Wood, S. A. & Williams-Jones, A. E. (1994). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 4. Monazite solubility and REE mobility in exhalative massive sulfide-depositing environments. *Chemical Geology*, 115: 47-60.

- Wronkiewicz, D. J. & Condie, K. C. (1987). Geochemistry of Archaen shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: source-area weathering and provenance. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 51: 2401–2416.
- Yalçın, H. & Bozkaya, Ö (1995). Sepiolite–palygorskite from Hekimhan region (Turkey). *Clays and Clay Minerals*, 43: 705–717.
- Young, G. M. & Nesbitt, H. W. (1998). Processes controlling the distribution of Ti and Al in weathering profiles, siliciclastic sediments and sedimentary rocks. *J. Sedimentary Research*, 68: 448–455.

ANEXOS

ANEXO I (A-I)

Lista e descrição da amostragem efectuada no Algarve.

ANEXO II (A-II)

Resultados da semiquantificação (em %) dos DRX de rocha total e da fracção < 2 μm .

ANEXO III (A-III)

Granulometria (%) dos materiais argilosos do Algarve.

ANEXO IV (A-IV)

Análises químicas elementares de rocha total.

ANEXO V (A-V)

Aspecto das pastilhas-teste depois de aquecimento a várias temperaturas, em ensaios de reconstituição cerâmica.

A-I

Lista e descrição da amostragem efectuada no Algarve.

IDADE-UNID.		AMOSTRA	DESCRIÇÃO DE CAMPO	LOCALIZAÇÃO	TIPO	COORDENADAS	
NEOGENICO	QUATERNARIO	Holocénico	Qb - Casc. e terraços	Ba1	Paderne	Barreiro de Barreiros	Folha 596 M: 194.5; P: 24.5
				Ba2			
				Ba3			
				Ca1	Ferragudo (Portimão)	Afloramento	Folha 603 M: 167.0; P: 19.
				Sa1	Sagres	Afloramento	Folha 609 M: 128.4; P: 5.5
		Plistocénico	Qa - Areias e cascalheiras de Faro-Quarteira	Fa1	Faro	Afloramento de estrada	Folha 611 M: 218.8; P: 6.6
				MT1	Tôr Querença	Barreiro de Morgado da Tôr (fábrica NERGAL)	Folha 597 M: 210.0; P: 23.9
				MT2			
				MT3			
				MT4			
				PF1	Pena Furada (Vila do Bispo)	Talude da EN 268	Folha 601 M: 131.7; P: 16.3
				PoA1	Poço de Areia (Moncarapacho - Fuseta)	Afloramento de estrada	Folha 608 M: 232.8; P: 13.5
				Pt1	Alvor – Portimão	Afloramento de estrada 531-1	Folha 603 M: 162.3; P: 19.1
		Qa	Quarteira	Barreiro inactivo	Folha 606 M: 205.7; P: 13.1		
		Pliocénico	P _A - Areias e casc. do B. Alentejo	PA1	Aljezur	Barreiro de Ponto Alto	Folha 576 M: 141.8; P: 41.6
	PA2						
	PA3						
	PA4						
	PA5						
	PA6						
Miocénico	M _C - F. de Cacela	Cba1	S. Bartolomeu de Castro Marim	Afloramento	Folha 600 M: 258.2; P: 24.2		
		Cba2					
		Cba3					
		VNC1	Vila Nova de Cacela	Afloramento	Folha 600 M: 253.3; P: 23.4		

IDADE-UNID.		AMOSTRA	DESCRIÇÃO DE CAMPO	LOCALIZAÇÃO	TIPO	COORDENADAS	
PALEOG.	Ø ₆ - Cong. e argilas da Guia	G1	Argila arenosa alaranjada	Guia (Albufeira)	Afloramento	Folha 605 M: 186.7; P: 18.3	
CRETÁCICO INFERIOR	Aptiano	PMo1	Marga amarelada	Praia de Porto de Mós (Lagos)	Arriba de praia	Folha 602 M: 150.6; P: 13.7	
		PL1	Marga acastanhada	Praia da Luz (Lagos)	Arriba de praia	Folha 602 M: 147.2; P: 13.7	
	Barremiano	C ¹ - Argilas, arenitos e cong. <i>wealdien</i>	CL1	Argila siltosa acastanhada	Costa Longa (Olhão – Estói)	Afloramento de estrada	Folha 607 M: 222.0; P: 12.0
			CL2	Argilito siltoso esverdeado			
			Et1	Argila amarelo-avermelhada	Esteval - S ^{ta} Bárbara de Nexe	Afloramento junto à linha de comboio	Folha 606 M: 212.9; P: 13.0
			Et2	Argila amarelo-avermelhada em bolsa numa unidade detrítica			
			FSt1	Marga muito argilosa cinzenta amarelada	Fontes Santas – Quelles	Afloramento	Folha 611 M: 230.1; P: 9.2
			SL1	Argila siltosa vermelha e esbranquiçada, na base dos arenitos e conglomerados	S. Lourenço – Troto (S ^{ta} Bárbara de Nexe)	Barreiro inactivo	Folha 606 M: 211.7; P: 13.0
			SL2	Silte argiloso amarelo-avermelhado			
			SL3	Silte argiloso esverdeado			
	Berriasiano	C ¹ - Formação do Sobral	MM1	Argila siltosa amarela com manchas de cores variadas (vermelho, verde e branco)	Algoz	Barreiro de Mem Moniz, (fábrica de cerâmica FACEAL)	Folha 596 M: 192.3; P: 22.3
			MM2	Argila siltosa amarelada			
			MM3	Argilito com cor variando de branco a avermelhado			
			MM4	Argilito siltoso cinzento com restos carbonosos			
			MM5	Argila esbranquiçada a esverdeada, com restos carbonosos			
			Pc1	Argila cinzenta mais para a base	Porches	Barreiro activo	Folha 604 M: 176.7; P: 18.4
			Pc2	Argila amarela avermelhada do topo			
			Va1	Argila siltosa amarelada	Algoz	Barreiro de Vales N° 5, (fábrica de cerâmica COSBAR)	Folha 596 M: 185.4; P: 20.8
			Va2	Argila siltosa amarelada			
			Va3	Argila cinzenta amarelada			
			Va4	Argila cinzenta com restos carbonosos e pirite			
			Va5	Arenito cinzento, fino a conglomerático, com abundantes fragmentos de matéria orgânica vegetal			
	Va6	Arenito fino avermelhado, por vezes com crostas de ferruginização					

IDADE-UNID.			AMOSTRA	DESCRIÇÃO DE CAMPO	LOCALIZAÇÃO	TIPO	COORDENADAS
			Va7	Argila siltosa vermelha, com manchas de argila amarela e branca			
			Va8	Argila siltosa amarela			
			VS1	Argila siltosa amarelada com laivos esbranquiçados	Algoz	Barreiro de Vale de Silves	Folha 596 M: 190.5; P: 22.0
			VS2	Silte argiloso amarelado com laivos esbranquiçados			
			VS3	Argilito siltoso cinzento escuro com restos carbonosos			
			VS4	Argila siltosa com cor variável de branca a vermelha			
JURÁSSICO	Oxfordiano	J _p ³ - Peral	Bt1	Argila margosa esbranquiçada muito argilosa	Betunes (Loulé)	Afloramento	Folha 606 M: 211.8; P: 19.1
			Bt2	Marga amarelada			
			Sg1	Argila margosa amarelada a esbranquiçada	Sinagoga (Tavira)	Afloramento	Folha 608 M: 238.6; P: 18.0
	Caloviano	J _t ² - Calcários e Margas de Telheiro	RS1	Argila margosa avermelhada	Tavira	Afloramento de estrada, junto ao rio Séqua	Folha 608, M: 242.6; P: 19.2
			RS4	Argila margosa avermelhada com laivos esbranquiçados			
			RS5	Argila margosa acinzentada			
			Te1	Argila margosa cinzenta escura, da base do barreiro			
			Te2	Argila margosa castanha-amarelada, a cerca de 2.5 m acima da Te1	Sta Bárbara de Nexe – Estói	Barreiro do Telheiro	Folha 607 M: 218.0; P: 16.4
			Te3	Argila margosa amarela do topo, junto ao contacto com o nível de calcário margoso			
			Te4	Argila margosa cinzenta colhida ao nível da Te1			
			Te5	Calcário margoso			
	Batoniano	J _t ² -Mareta	PM1	Argila margosa amarelada	Praia da Mareta (Sagres)	Arriba de praia	Folha 609 M: 128.2; P: 4.8
	Hetangiano	J _v ¹ - Complexo Vulcano-Sedimentar	SC1	Cinzas vulcânicas e sedimentos	Sta Catarina da Fonte do Bispo	Afloramento	Folha 598 M: 230.1; P: 20.9
			SC2	Piroclastos alterados e sedimentos			
			SCB3	Argila esbranquiçada			
			Tor2	Argila esbranquiçada	Tôr-Querença	Afloramento	Folha 597 M: 208.2; P: 25.6
			VB1	Argila esbranquiçada e esverdeada	Vale de Boto (Altura)	Afloramento	Folha 600 M: 257.0; P: 24.1
			VBoi3	Argila da base, junto ao contacto com os pelitos.	Vale de Boi (Budens)	Afloramento	Folha 602 M: 139.0; P: 13.1
	VIB2	Mistura de piroclastos alterados (verdes) e argila vermelha	Vila do Bispo	Afloramento	Folha 601 M: 130.2; P: 12.7		

IDADE-UNID.	AMOSTRA	DESCRIÇÃO DE CAMPO	LOCALIZAÇÃO	TIPO	COORDENADAS
TRIÁSICO – JURÁSSICO Triásico Sup. / Jurássico Inf. (Hetangiano) J₃ – Pelitos, calcários e evaporitos de Silves	Al3	Argilito vermelho	Alcarias (S ^{ta} Cat. F ^{te} Bispo)	Barreiro de Alcarias (activo)	Folha 598 M: 231.1; P: 21.0
	Be1	Argila siltosa vermelha muito ferruginosa	Bengado (S ^{ta} Cat. F ^{te} Bispo)	Barreiro do Bengado (activo)	Folha 598 M: 225.4; P: 21.6
	BSJ1	Argila vermelha com laivos esverdeados	Barão de S. João (Lagos)	Fundações de um prédio	Folha 593 M: 143.1; P: 20.0
	BSJ2	Argilito vermelho			
	BSJ3	Argila esverdeada intercalada nos argilitos vermelhos			
	CM1	Nível compacto de dolomito branco intercalado nos pelitos	S ^{ta} Catarina da Fonte do Bispo	Afloramento na EN 270	Folha 599 M: 234.5; P: 20.6
	CM2	Argilito vermelho, por cima do nível de dolomito			
	CM3	Argilito vermelho com laivos esbranquiçados, abaixo do nível de dolomito			
	CM4	Argilito siltoso vermelho			
	Crđ1	Argila vermelha com pequenas manchas esverdeadas	Cordeiros (Messines)	Afloramento	Folha 587 M: 189.8; P: 31.4
	Es1	Argila avermelhada coesa (mais para a base)	Espartosa - S ^{ta} Catarina da Fonte do Bispo	Barreiro de Espartosa (activo)	Folha 598 M: 229.1; P: 20.9
	Es2	Argilito vermelho (mais para o topo)			
	Es3	Argilito siltoso esverdeado, entre Es1 e Es2			
	PTe1	Argilito vermelho com laivos esverdeados e esbranquiçados	Praia do Telheiro (Sagres)	Arriba na praia	Folha 609 M: 124.5; P: 9.3
	RA1	Argilito vermelho com manchas esverdeadas	Altura - Monte Gordo	Afloramento	Folha 600 M: 254.0; P: 25.7
	S1	Argilito vermelho	Silves	Afloramento	Folha 595 M: 173.0; P: 25.3
	SCB5	Argilito vermelho escuro do topo, junto ao Complexo vulcano-sedimentar	S ^{ta} Catarina da Fonte do Bispo	Afloramento	Folha 598 M: 230.1; P: 20.9
	SCB6	Argilito vermelho escuro da base			
	Sv1	Argilito vermelho	Silves	Afloramento	Folha 595 M: 176.7; P: 27.2
	Tor1	Argilito siltoso com pontilhado esverdeado	Tôr-Querença	Afloramento de estrada	Folha 597 M: 208.2; P: 25.6
	VA1	Argilito vermelho com manchas esverdeadas e arroxeadas	Valongo	Afloramento	Folha 600 M: 248.7; P: 23.2
	VBoi1	Argila vermelha colhida mais para a base da unidade	Vale de Boi (Budens)	Afloramento	Folha 602 M: 139.0; P: 13.1
	VBoi2	Argila siltosa vermelha com um nível esverdeado, junto ao contacto com o Complexo			
	VIB1	Argila siltosa vermelha muito ferruginosa	Vila do Bispo	Afloramento	Folha 601 M: 130.2; P: 12.7

IDADE-UNID.	AMOSTRA	DESCRIÇÃO DE CAMPO	LOCALIZAÇÃO	TIPO	COORDENADAS
TRIÁSICO	Triásico Sup. T _s - Arenitos de Silves	AI1	Alcarias (Sta Catarina da Fonte do Bispo)	Perto do Barreiro de Alcarias	Folha 598 M: 231.1; P: 21.0
		AI2			
		CM5	Tavira (S. Brás de Alportel)	Afloramento na EN 270	Folha 599 M: 234.5; P: 20.6
		FS1	Fonte Salgada (Tavira)	Afloramento	Folha 599 M: 243.8; P: 21.8
		FS2			
		FS3			
		FS4			
		FS5			
		FS6			
		SCB2	Sta Catarina da Fonte do Bispo	Afloramento	Folha 598 M: 230.6; P: 20.9
	Triásico med. ? T _m - B. Messines	SBM1	S. Bartolomeu de Messines	Afloramento	Folha 587 M: 187.0; P: 32.7
CARBONÍFERO	Vestefaliano HBr - F. de Brejeira	BSJc1	Barão de S. João - Lagos	Barreiro inactivo	Folha 593 M: 142.8; P: 21.0
		BSJc2			
		BSJc3			
	Namuriano Hmi - Formação de Mira	Rp1	Raposeira - Vila do Bispo	Antigo barreiro (inactivo)	Folha 601 M: 133.8; P: 16.1
		Az1	Azinhal	Afloramento	Folha 591 M: 259.6; P: 35.5
		SCB1	Sta Catarina da Fonte do Bispo	Afloramento (talude de estrada)	Folha 598 M: 230.6; P: 21.0
		Cp1	Campilho, (Messines - S. Marcos da Serra)	Barreiro	Folha 587 M: 188.3; P: 34.2

A-11

Resultados da semiquantificação (em %) de minerais a partir dos DRX de rocha total e da fracção < 2 µm. A percentagem dos minerais de argila está aferida ao total de filossilicatos.

[illegible]

Idade	Cretácico																						
	Berriziano											Barreniano						Aptiano					
	δ - Formação da Sobral											δ - Argilas, arenitos e conglomerados de fósiles marinhos						α - F. de Lur e de Porto de Mós					
Amostra	Qt	Ft1	Cal	Do1	Rt	Pl	Hn	Geo	Pr	Int	Rt	Geo	Int	Op	Int	I	C	E	Cl	V	Outros	Int.	
	PL1	10	70	10		tr	tr		tr			tr				90	10						
	PLNo1	10	40	40		tr	tr		tr			tr				99	tr			tr			
	QL1	40	80			tr			tr			tr				70	30	tr					
	QL2	50	40			tr			tr			tr		10		90	20	tr				I-E	
	EE1	50	40			tr			tr			tr		tr		70	30			tr		I-V	
	EE2	40	30			tr			tr			tr		20	tr	70	30	tr				I-E	
	FSct1	10	40	20	10	tr			tr			tr		tr		90	10	tr	10				
	SL1	40	80			tr			tr			tr		10		70	30	tr	tr				
	SL2	80	40			tr			tr			tr		tr		80	40	tr		tr			
	SL3	80	30			tr			tr			tr		tr	tr	70	30			10		I-G?	
	MM1	40	80			tr			tr			tr		tr	tr	70	40						
	MM2	80	30			tr			tr			tr		tr	tr	70	30		tr				
	MM3	50	40			tr			tr			tr				80	40						
	MM4	70	30			tr			tr			tr				40	80						
	MM5	70	30			tr			tr			tr			tr	80	40						
	Pe1	70	20	tr		tr			tr			tr			tr	90	10		tr				
	Pe2	70	20	10		tr			tr			tr			tr	80	20		10				
	Na1	30	80			tr			tr			tr			tr	70	30			tr			
	Na2	80	30			tr			tr			tr			tr	80	40						
	Na3	40	90			tr			tr			tr			tr	70	30						
	Na4	40	90			tr			tr			tr			tr	80	40						
	Na5	90	10			tr			tr			tr			tr	80	40						
	Na6	80	20			tr			tr			tr			tr	80	40						
	Na7	80	20			tr			tr			tr			tr	70	30						
	Na8	50	40			tr			tr			tr		10		80	40						
	Na9	70	20			tr			tr			tr				80	40			10			
	Na10	80	30			tr			tr			tr		tr		70	30						
	Na11	80	30			tr			tr			tr				80	30						
	Na12	50	40			tr			tr			tr				80	40						

Jurássico																
Idade	Unidade	Assintra	Or	Fl	Ca	Dol	FR	PI	Men	Oss	Py	Amf	RL	Oss	Amid	Op
Oxford.	J ₂ - Calc. argilosas e margas de Peral	BT1	20	80	10	tr	tr	tr	tr			tr				
		BT2	10	10	10	70	tr	tr				tr				
		SG1	30	20	90	tr	tr	tr				tr				
		RS1	30	20	90	tr	tr	tr	tr			tr				
		RS4	20	30	40	tr	tr	tr				tr				
		RS5	10	30	80		tr	tr				tr				
		Te1	10	50	40		tr	tr				tr				
		Te2	10	40	90		tr	tr		tr		tr				
		Te3	tr	10	90							tr				
		Te4	10	50	40		tr					tr				
Caloviano	J ₂ - Calcários e margas de Talheira	Te5	tr	20	80							tr				
		PN1	10	40	90		tr					tr				
		SC1	10	30	10	50	tr					tr				
		SC2	10	50	10	30	tr					tr				
		SCB3	10	30	80		tr					tr				
		Te12	tr	30	90	20	tr					tr				
		VB1	10	80			tr	tr				tr				
		VB013	tr	90	10	tr						tr				
		VB2	tr	70	tr	20	10					tr				
												tr				
Batoniano	J ₂ - Margas e calcários detriticos da P. da Marinha	PN1	10	40	90		tr					tr				
		SC1	10	30	10	50	tr					tr				
		SC2	10	50	10	30	tr					tr				
		SCB3	10	30	80		tr					tr				
		Te12	tr	30	90	20	tr					tr				
		VB1	10	80			tr	tr				tr				
		VB013	tr	90	10	tr						tr				
		VB2	tr	70	tr	20	10					tr				
												tr				
												tr				
Hetangiano	J ₂ - Complexo Vulcano-Sedimentar	PN1	10	40	90		tr					tr				
		SC1	10	30	10	50	tr					tr				
		SC2	10	50	10	30	tr					tr				
		SCB3	10	30	80		tr					tr				
		Te12	tr	30	90	20	tr					tr				
		VB1	10	80			tr	tr				tr				
		VB013	tr	90	10	tr						tr				
		VB2	tr	70	tr	20	10					tr				
												tr				
												tr				

Idade	Unidade	Triásico/Jurássico																						
		Triásico Superior / Jurássico Inferior (Hetangiano)																						
		↳ - Pelitos, calcários e evaporitos de Salinas																						
	Assinatura	Gr.	Fil.	Cal.	Dol.	FR.	Pl.	Hem.	Goss.	Pr.	Art.	Rt.	Gss.	And.	Op.	Ark.	I.	C.	E.	Cl.	V.	Outros	Int.	
	A13	30	90	tr	10	tr	tr	tr						tr			100	tr						
	Be1	70	10	10	tr	tr	tr	tr						tr			100	10						
	BSJ1	30	40	10	10	tr	tr	tr			tr						90		10	10				
	BSJ2	10	90	tr	tr	tr	tr	tr			tr						100		tr					
	BSJ3	10	80	tr	tr	tr	tr				tr						90			10				
	CM1	40	20	tr	30	tr	tr	tr																
	CM2	10	80		tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr						100							
	CM3	10	80		tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr						100							
	CM4	30	90		10	tr	tr	10	tr	tr	tr						100	tr						
	Grd1	20	70	tr		tr	tr	tr	tr	tr	tr						90		tr	10				
	Est1	10	80		tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr						100							
	Est2	20	80	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr						100	tr						
	Est3	20	80		tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr						100							
	Fte1	10	70	10	tr	tr	tr	tr			tr						70		20	10				
	RA1	20	40		40	tr	tr	tr			tr			tr			100			tr				
	S1	10	40	20	20	tr	tr	tr			10						80	10		10			G-E	
	SCB5	30	40	20		tr	tr	tr	tr	tr	tr						70		20	10				
	SCB6	20	70		tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr						100	tr						
	Sw1	tr	70		20	tr	tr	tr	tr	tr	10						100	tr						
	Tor1	tr	20	tr	70	tr	tr	tr	tr	tr				tr			100	tr					Sp?	
	VAl	10	80	tr	10	tr	tr	tr	tr	tr				tr			100		tr				O	
	VBol1	20	80	tr	10	10		tr	tr	tr	tr						70		20	10				
	VBol2	10	80	10		10		tr	tr	tr	10						80		10	10				
	VIB1	tr	70	tr	30	tr	tr		tr	tr				tr			50		80				G-V	

[illegible]

A-III

Granulometria (%) das argilas Cenozóicas do Algarve.

Idade	Unidade	Amostra	> 63 μm	2 - 63 μm	> 20 μm	2 - 20 μm	< 2 μm
Neogénico	Holocénico	Ba1	10	40	30	30	40
		Ba2	30	30	40	20	40
		Ba3	20	50	40	20	30
		Ca1	50	10	50	10	40
		Sa1	30	10	40	tr	60
	Plistocénico	Fa1	60	tr	60	tr	40
		MT1	10	70	50	30	20
		MT2	20	30	30	20	40
		MT3	10	50	30	30	40
		MT4	10	50	30	30	40
		PF1	40	10	50	10	40
		PoA1	80	tr	80	tr	10
		Pt1	50	tr	50	tr	50
		Qa1	50	10	60	10	30
	Pliocénico	PA1	tr	40	10	40	60
		PA2	tr	30	10	30	60
		PA3	tr	50	10	40	50
		PA4	30	40	50	20	30
		PA5	70	10	80	10	20
		PA6	10	30	20	20	60
	Mioc.	Cba1	50	30	70	10	20
		Cba2	20	90	100	tr	tr
		Cba3	tr	20	10	20	70
		VNC1	60	20	70	10	20
	Pa leog.	G1	30	10	30	10	60

Idade	Unidade	Amostra	> 63 μm	2 - 63 μm	> 20 μm	2 - 20 μm	< 2 μm
Cretácico	Aptiano	PL1	tr	30	tr	30	70
		PMo1	tr	30	10	30	70
	Barremiano	CL1	20	30	30	20	50
		CL2	20	40	30	30	40
		Et1	10	10	10	10	80
		Et2	tr	50	10	40	50
		FSt1	tr	20	tr	20	80
		SL1	10	50	20	40	40
		SL2	40	30	50	20	30
		SL3	10	60	30	40	30
	Berriasiano	MM1	20	50	40	30	30
		MM2	10	50	30	30	40
		MM3	10	50	30	30	30
		MM4	50	30	60	20	20
		MM5	20	70	70	20	10
		Pc1	10	50	20	40	50
		Pc2	20	40	30	30	40
		Va1	10	50	20	40	40
		Va2	tr	40	10	30	60
		Va3	10	40	10	30	60
		Va4	tr	40	10	30	50
		Va5	90	10	90	tr	tr
		Va6	70	10	80	10	20
		Va7	30	30	40	20	50
		Va8	20	40	40	20	40
		VS1	10	50	20	40	40
		VS2	40	30	60	20	30
		VS3	20	30	40	20	30
		VS4	20	50	40	30	30
Jurássico	Oxford.	Bt1	tr	40	10	30	60
		Bt2	10	60	40	30	30
		Sg1	tr	70	40	30	30
	Caloviano	RS1	20	40	30	30	40
		RS4	10	40	10	30	50
		RS5	10	50	20	44	40
		Te1	tr	20	tr	20	80
		Te2	tr	20	tr	20	80
		Te3	tr	10	tr	10	90
		Te4	tr	20	tr	20	80
		Te5	tr	10	tr	10	90
	Batoniano	PM1	tr	40	tr	30	60
	Hetangiano	SC1	tr	50	tr	40	50
		SC2	30	50	50	40	20
		SCB3	tr	40	10	30	60
		Tor2	10	70	30	60	20
		VB1	tr	60	20	50	40
		Vboi3	tr	50	10	40	50
		VIB2	tr	60	20	40	40

	Idade	Unidade	Amostra	> 63 μm	2 - 63 μm	> 20 μm	2 - 20 μm	< 2 μm	
Triásico/Jurássico	Triásico Superior / Jurássico Inferior (Hetangiano)	u ₃ ¹ - Pelitos, calcários e evaporitos de Silves	Al3	10	40	20	30	50	
			Be1	50	20	60	10	30	
			BSJ1	20	40	30	30	40	
			BSJ2	tr	40	tr	30	60	
			BSJ3	tr	30	10	30	60	
			CM2	tr	50	10	40	50	
			CM3	10	50	10	40	50	
			CM4	tr	40	tr	30	60	
			Crđ1	tr	60	10	40	40	
			Es1	tr	50	10	40	50	
			Es2	tr	30	10	30	60	
			Es3	tr	40	10	30	60	
			PTe1	tr	60	10	50	30	
			RA1	10	10	20	50	30	
			S1	10	20	10	20	70	
			SCB5	20	30	20	20	50	
			SCB6	tr	70	10	60	30	
			Sv1	tr	50	tr	50	50	
			Tor1	tr	60	30	40	40	
			VA1	10	50	30	40	40	
			VBoi1	tr	70	20	50	30	
			VBoi2	tr	40	10	30	60	
			VIB1	10	30	10	20	60	
Triásico	Triásico Superior	T ₃ - Arenitos de Silves	Al1	60	20	70	10	20	
			Al2	20	40	30	30	40	
			CM5	80	10	80	10	10	
			FS1	10	40	30	20	50	
			FS2	20	60	60	20	20	
			FS3	tr	50	tr	50	50	
			FS4	tr	60	20	40	40	
			FS5	tr	40	10	30	60	
			FS6	tr	40	10	30	60	
			SCB2	30	40	40	20	40	
	INF. -MED.	T ₄ - Argilas de S. Bartolomeu de Messines	SBM1	tr	20	10	20	70	
	Carbonífero	Vest.	HBr - F. de Brejeira	BSJc1	10	60	20	50	30
				BSJc2	10	70	20	50	30
BSJc3				10	70	20	60	20	
Rp1		10	30	10	30	60			
Namu.		Hmi - F. de Mira	Az1	20	30	30	30	50	
			SCB1	20	40	30	30	40	
	Cp1		tr	70	10	60	30		

A-IV

Análises químicas elementares de rocha total, em que n.d. significa não detectado e n.a., não analisado.

IDADE	QUATERNÁRIO											
	HOLOCÉNICO					PLISTOCÉNICO						
UNIDADE	Qb - Cascalheiras e terraços					Qa - Areias e cascalheiras de Faro-Quarteira						
%	Ba1	Ba2	Ba3	Ca1	Sa1	Fa1	MT1	MT2	PF1	PoA1	Pt1	Qa1
Fe ₂ O ₃	7.9	9.0	8.5	4.5	7.2	5.7	7.2	8.0	7.3	2.9	6.2	3.3
MnO	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	n.d.	0.15	0.18	0.3	n.d.	0.01	0.01
TiO ₂	1.1	0.96	1.1	0.65	0.51	0.45	1.2	1.1	0.95	0.34	0.52	0.48
CaO	0.12	0.13	0.07	0.14	0.55	n.d.	0.46	0.21	0.14	n.d.	0.02	0.02
K ₂ O	2.8	2.2	2.7	1.2	1.7	0.50	3.4	2.7	2.6	0.61	0.81	0.56
P ₂ O ₅	0.08	0.06	0.09	0.05	0.04	n.d.	0.11	0.11	0.06	n.d.	0.02	0.01
SiO ₂	59	64	60	77	64	76	62	62	64	88	72	80
Al ₂ O ₃	19	16	18	11	17	11	17	17	16	5.2	14	10
MgO	1.0	0.61	0.95	0.22	0.53	0.03	1.4	1.1	0.8	n.d.	0.19	0.11
Na ₂ O	0.70	1.1	0.68	0.46	0.54	0.68	0.69	0.60	0.89	0.68	0.41	0.25
P.R.	6.8	5.7	6.8	5.0	7.7	5.2	5.6	5.8	6.5	2.4	5.8	4.8
Total	99	100	99	100	100	100	98.9	98.9	100	100	100	100
ppm	Ba1	Ba2	Ba3	Ca1	Sa1	Fa1	MT1	MT2	PF1	PoA1	Pt1	Qa1
Sc	20.8	18.2	21.5	9.69	10.6	7.08	19.1	18.0	8.55	4.72	9.87	9.02
Cr	116	105	117	56.9	76.2	54.3	95.7	102	62.9	32.5	66.3	52.5
Co	12.8	8.42	13.4	3.88	12.1	2.08	23.3	26.6	2.91	2.27	2.49	1.89
Zn	86.3	68.9	90.9	53.0	38.3	14.8	101	96.5	26.6	15.9	24.6	25.1
Ga	23.7	22.7	22.1	14.1	13.8	7.93	20.6	18.6	14.0	3.81	18.8	13.1
As	11.7	14.7	11.7	9.28	39.3	9.67	13.1	12.5	16.9	9.41	16.9	11.6
Br	9.66	3.90	3.46	6.44	10.3	6.34	n.d.	1.81	23.2	0.844	7.38	1.06
Rb	117	93.6	106	67.5	95.2	40.1	111	101	81.3	30.8	73.0	41.9
Zr	256	130	264	190	118	82.2	294	214	104	81.9	71.3	116
Sb	0.913	1.07	1.34	1.15	1.47	0.531	1.37	1.32	0.751	0.509	0.944	0.601
Cs	7.44	6.94	6.97	4.69	7.14	4.00	7.58	6.87	6.75	2.13	6.34	4.16
Ba	349	247	252	156	133	86.6	329	254	131	75.6	129	836
La	37.7	32.0	30.4	28.0	29.5	13.1	39.1	38.9	16.2	12.8	14.0	11.7
Ce	66.8	58.6	55.8	45.0	44.5	18.0	76.5	65.7	28.5	30.5	20.5	13.4
Nd	34.5	27.8	29.7	22.9	27.0	8.90	38.8	33.0	12.3	10.0	8.01	5.87
Sm	6.79	5.51	5.67	4.37	5.30	1.19	11.2	6.66	2.40	1.71	1.40	1.20
Eu	1.38	1.10	1.37	0.873	1.29	0.241	1.54	1.52	0.460	0.356	0.308	0.273
Tb	1.06	0.743	1.00	0.587	0.693	0.166	1.06	0.935	0.316	0.194	0.273	0.249
Dy	5.71	4.83	5.06	3.11	5.89	1.38	6.53	5.79	2.06	1.48	1.71	1.71
Yb	3.46	2.22	3.72	1.63	2.04	0.832	3.91	3.72	1.10	0.718	1.04	1.06
LU	0.486	0.340	0.561	0.264	0.341	0.136	0.589	0.505	0.196	0.120	0.182	0.221
Hf	6.24	5.10	7.94	5.92	2.72	2.26	7.74	7.08	3.49	2.68	2.65	3.44
Ta	1.21	1.00	1.34	0.855	0.823	0.680	1.42	1.31	0.739	0.426	1.19	0.821
W	1.33	1.58	1.66	1.16	1.16	0.813	2.25	2.10	0.959	0.515	1.13	0.936
Th	11.1	10.1	11.5	7.65	8.83	8.00	11.7	10.6	9.03	3.60	11.0	7.09
U	2.72	2.34	2.65	2.24	0.913	1.05	2.69	2.48	1.70	0.871	1.52	1.01

IDADE	NEOGENICO										PALEOG.
	PLIOCENICO						MIOCENICO				
UNIDADE	P _A - Areias e casc. do litoral do Baixo Alentejo						M _C - F. Cacula				Q _e - Cong. e Argilas da Guia
	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6	Cba1	Cba2	Cba3	VNC1	G1
Fe ₂ O ₃	4. 3	9. 0	6. 8	3. 8	4. 2	8. 3	8. 3	39	7. 9	4. 4	7. 5
MnO	0. 01	0. 02	0. 06	0. 12	0. 15	0. 30	0. 00	0. 03	0. 65	0. 00	0. 04
TiO ₂	1. 2	1. 1	1. 1	0. 34	0. 39	1. 0	0. 81	0. 57	1. 1	1. 0	1. 2
CaO	0. 10	0. 11	0. 47	30	17	0. 10	0. 03	0. 02	0. 00	0. 43	0. 62
K ₂ O	3. 8	3. 5	3. 1	0. 89	1. 2	3. 6	1. 5	1. 1	2. 0	1. 7	1. 5
P ₂ O ₅	0. 10	0. 13	0. 10	0. 11	0. 11	0. 14	0. 04	0. 43	0. 01	0. 00	0. 04
SiO ₂	61	55	62	33	48	59	79	44	63	80	69
Al ₂ O ₃	22	23	17	4. 9	7. 1	20	8. 3	6. 6	17. 6	8. 0	14
MgO	0. 69	0. 66	1. 1	0. 91	2. 3	1. 2	0. 47	0. 45	0. 65	0. 34	0. 77
Na ₂ O	0. 12	0. 30	0. 46	0. 25	0. 27	0. 32	1. 6	0. 63	0. 52	2. 1	0. 36
P. R.	6. 1	7. 2	5. 6	25	18	6. 4	3. 2	7. 6	6. 9	2. 4	5. 7
Total	100	100	99	99	99	100	103	100	101	100	100
	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6	Cba1	Cba2	Cba3	VNC1	G1
Sc	22. 0	22. 5	16. 2	5. 82	8. 15	19. 4	7. 43	15. 6	17. 2	6. 72	14. 8
Cr	117	124	94. 2	41. 9	54. 7	110	48. 2	54. 7	86. 5	48. 0	102
Co	28. 2	7. 50	14. 3	7. 45	10. 0	27. 6	4. 14	2. 51	2. 96	7. 30	13. 9
Zn	42. 0	55. 2	85. 4	36. 2	48. 0	110	47. 3	61. 4	46. 8	30. 5	92. 1
Ga	24. 4	27. 5	22. 0	5. 20	7. 55	24. 7	5. 28	26. 3	20. 1	11. 7	18. 5
As	11. 2	31. 3	18. 7	11. 1	14. 0	29. 9	10. 2	16. 6	17. 5	10. 9	21. 3
Br	2. 04	1. 86	n. d.	1. 68	1. 94	1. 45	3. 69	15. 8	3. 64	2. 78	0. 985
Rb	174	177	130	43. 2	59. 1	160	56. 7	64. 2	93. 1	50. 9	85. 6
Zr	203	162	305	143	161	245	200	147	168	246	349
Sb	1. 34	1. 80	1. 50	1. 69	2. 72	1. 95	0. 579	0. 555	1. 06	0. 634	1. 30
Cs	12. 4	12. 1	8. 54	2. 33	3. 37	9. 88	3. 46	3. 95	6. 71	3. 58	7. 26
Ba	503	365	341	118	190	669	197	180	305	215	385
La	42. 2	43. 3	52. 0	21. 8	24. 5	46. 7	26. 9	23. 3	32. 5	26. 9	49. 0
Ce	76. 0	80. 8	99. 1	44. 3	47. 4	85. 8	57. 8	46. 1	58. 5	54. 7	122
Nd	45. 8	41. 4	46. 1	20. 4	20. 3	39. 7	26. 8	20. 8	25. 0	27. 2	42. 8
Sm	6. 07	6. 55	7. 86	4. 22	4. 15	7. 79	5. 25	4. 55	4. 31	5. 51	7. 86
Eu	1. 29	1. 35	1. 64	0. 945	0. 962	1. 69	1. 01	0. 865	0. 832	1. 17	1. 54
Tb	0. 958	1. 050	1. 180	0. 530	0. 670	1. 200	0. 543	0. 478	0. 526	0. 672	0. 860
Dy	6. 16	5. 45	6. 97	3. 47	3. 45	4. 80	3. 28	3. 15	3. 87	4. 16	6. 02
Yb	3. 38	3. 25	3. 89	1. 76	1. 90	3. 86	1. 72	1. 27	2. 11	2. 030	3. 12
LU	0. 588	0. 571	0. 775	0. 281	0. 427	0. 890	0. 302	0. 435	0. 466	0. 332	0. 531
Hf	5. 79	5. 36	7. 85	3. 30	4. 25	7. 02	5. 69	4. 38	5. 66	6. 94	9. 48
Ta	1. 700	1. 500	1. 990	0. 479	0. 622	1. 590	0. 801	0. 629	1. 160	0. 750	1. 560
W	2. 23	1. 68	1. 45	0. 576	0. 807	1. 61	1. 32	1. 06	2. 35	1. 02	2. 07
Th	14. 2	15. 1	14. 7	5. 17	5. 57	13. 8	6. 55	6. 77	11. 9	6. 83	13. 6
U	2. 86	4. 59	2. 34	1. 55	1. 64	3. 95	1. 93	7. 20	2. 91	1. 38	2. 05

IDADE	CRETÁCICO													
	APT.	BARREMIANO								BERRIASIANO				
UNID.	C ² - Luz	C ¹ - Argilas, arenitos e cong. de fácies <i>wealdien</i>								C ¹ -Formação de Sobral				
	PL1	CL1	CL2	Et1	Et2	FSt1	SL1	SL2	SL3	MM1	MM2	MM3	MM4	MM5
Fe ₂ O ₃	8.4	11	8.5	5.3	6.9	9.0	6.7	4.1	3.9	6.4	6.9	1.7	0.54	0.51
MnO	0.06	0.22	0.03	n. d.	n. d.	0.06	n. d.	n. d.	n. d.	0.02	0.01	0.01	0.01	n. d.
TiO ₂	0.93	0.98	1.1	1.4	1.3	0.99	1.4	0.98	1.5	1.3	1.1	1.2	0.74	1.4
CaO	5.4	0.54	0.39	0.01	n. d.	11	n. d.	n. d.	0.01	0.07	0.05	0.06	0.08	0.04
K ₂ O	4.7	4.0	4.5	4.0	4.1	4.7	4.3	2.5	3.7	2.1	2.3	2.4	0.99	1.3
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.02	0.02	0.12	0.03	0.00	n. d.	0.00	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05
SiO ₂	49	60	63	65	57	38	63	75	69	69	68	72	82	81
Al ₂ O ₃	19	15	15	18	21	17	19	13	17	14	14	16	10	10
MgO	1.6	1.3	1.4	0.66	0.53	2.9	0.65	0.29	0.76	0.50	0.45	0.44	0.28	0.29
Na ₂ O	0.37	0.44	0.39	0.11	3.8	0.77	0.03	0.00	n. d.	0.35	0.29	0.77	0.32	0.18
P. R.	10	6.1	5.2	5.3	6.1	15	5.4	4.0	4.2	5.0	5.0	4.5	3.7	3.2
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99	99	99	99	99
	PL1	CL1	CL2	Et1	Et2	FSt1	SL1	SL2	SL3	MM1	MM2	MM3	MM4	MM5
Sc	19.3	15.0	15.2	21.0	25.7	19.4	21.6	12.5	18.0	13.9	15.5	15.8	10.4	11.9
Cr	99.8	73.7	82.2	97.4	124	92.9	97.9	64.6	83.9	69.7	76.9	83.5	67.4	59.3
Co	20.3	14.3	15.8	5.85	6.81	29.2	4.30	4.69	16.2	12.8	5.90	2.85	8.33	1.48
Zn	103	153	69.1	24.7	33.5	70.6	23.7	29.5	86.1	49.5	42.1	35.0	33.2	n. d.
Ga	24.9	12.1	14.3	14.5	16.9	17.9	15.2	8.55	12.1	12.6	16.0	13.6	7.49	8.35
As	21.1	21.7	31.0	3.34	20.3	23.6	2.17	4.85	4.82	7.84	9.71	1.53	2.15	3.73
Br	1.00	0.675	1.35	2.06	4.52	7.23	4.21	1.56	1.700	3.28	1.05	0.526	0.605	1.63
Rb	198	119	133	125	133	161	137	82.1	120	83.0	99.9	102	46.4	59.0
Zr	149	211	198	212	206	120	203	158	224	229	192	236	208	320
Sb	0.840	1.13	1.66	0.582	1.58	0.790	0.493	0.734	0.775	0.913	1.10	0.683	0.731	0.862
Cs	9.51	7.29	8.00	8.97	9.51	9.21	9.14	5.18	6.48	6.42	7.27	7.82	4.31	4.14
Ba	294	441	348	359	603	394	420	276	373	168	178	229	215	161
La	34.8	27.3	33.5	32.8	103	26.2	30.0	20.4	46.8	27.7	26.4	28.1	36.6	36.2
Ce	60.9	78.1	60.7	57.2	119	52.4	49.8	34.6	85.3	41.8	49.0	52.0	76.7	85.5
Nd	28.0	31.4	28.9	25.0	78.7	27.4	25.7	17.5	47.0	18.0	21.9	23.8	36.4	44.0
Sm	5.20	6.40	6.37	4.61	13.70	4.69	4.16	2.98	7.64	4.78	4.15	4.39	6.96	8.32
Eu	1.15	1.63	1.43	0.953	3.19	0.988	0.886	0.691	1.66	0.995	0.864	0.928	1.46	1.61
Tb	0.696	0.984	0.945	0.774	1.50	0.678	0.695	0.467	1.11	0.728	0.698	0.772	0.922	1.08
Dy	5.04	5.22	6.52	6.05	9.87	4.11	4.94	3.64	6.96	5.06	4.55	4.64	5.30	6.14
Yb	2.42	3.04	3.22	3.04	3.60	2.11	2.75	1.61	2.58	3.05	2.94	3.11	2.59	3.79
LU	0.416	0.470	0.503	0.490	0.541	0.339	0.520	0.359	0.712	0.434	0.414	0.422	0.411	0.501
Hf	3.89	5.79	6.04	6.41	5.21	3.37	5.47	4.79	7.19	7.25	7.12	7.84	5.39	9.82
Ta	1.30	1.06	1.20	1.40	1.30	1.22	1.19	0.828	1.47	1.37	1.22	1.31	0.869	1.57
W	1.79	1.20	1.78	1.98	1.67	1.83	1.68	1.25	1.97	1.99	1.96	1.71	0.999	1.84
Th	11.4	9.57	10.8	12.5	14.6	10.5	13.0	8.78	13.2	11.0	10.3	11.3	7.39	12.8
U	1.39	3.13	3.31	3.66	3.90	1.68	3.33	1.96	3.11	2.55	2.12	2.47	2.52	2.55

IDADE	CRETÁCICO													
	BERRIASIANO													
UNID.	C ¹ -Formação de Sobral													
	Pc1	Pc2	Va1	Va2	Va3	Va4	Va5	Va6	Va7	Va8	VS1	VS2	VS3	VS4
Fe ₂ O ₃	2.7	3.4	5.0	7.0	2.1	1.7	0.5	10	5.6	5.9	10.0	5.7	5.8	1.46
MnO	0.02	0.03	0.03	0.06	0.02	0.01	n. d.	0.01	0.02	0.03	0.08	0.05	0.04	0.01
TiO ₂	1.2	0.98	1.2	1.2	1.2	1.3	0.27	0.34	1.3	1.3	1.2	1.0	1.2	1.3
CaO	1.4	4.2	0.17	0.17	0.14	0.08	0.05	0.04	0.11	0.11	0.14	0.14	0.15	0.03
K ₂ O	2.7	1.9	2.6	2.5	2.7	2.5	0.44	0.60	1.9	2.0	1.8	1.3	2.3	2.2
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.02	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.06
SiO ₂	74	73	67	62	62	65	92	79	66	68	64	75	68	71
Al ₂ O ₃	12	9.5	17	18	22	21	3.0	5.2	16	15	14	11	15	17
MgO	0.92	0.61	0.72	0.76	0.61	0.52	0.19	0.23	0.50	0.65	0.70	0.42	0.77	0.48
Na ₂ O	0.33	0.22	0.57	0.33	0.92	0.90	1.1	0.92	0.76	0.73	0.29	0.25	0.40	0.45
P. R.	4.8	6.7	5.9	6.3	6.9	6.7	2.3	3.3	6.0	5.2	6.1	3.9	5.4	5.0
Total	100	100	99	99	99	99	100	99	99	99	99	99	100	99
	Pc1	Pc2	Va1	Va2	Va3	Va4	Va5	Va6	Va7	Va8	VS1	VS2	VS3	VS4
Sc	13.4	10.7	17.0	18.8	23.4	19.1	3.27	8.64	14.0	16.4	15.6	10.1	14.4	16.5
Cr	63.4	50.6	88.7	92.6	125	105	20.2	61.5	73.2	94.3	79.5	59.9	79.2	90.6
Co	20.0	8.96	12.3	14.8	13.5	27.0	2.48	1.82	7.41	9.97	34.2	15.6	20.3	2.66
Zn	80.2	62.8	40.5	53.5	48.7	117	9.75	10.4	37.8	36.4	59.6	27.5	41.6	31.3
Ga	13.9	11.6	20.9	24.1	9.70	19.3	4.02	5.25	14.6	11.1	19.1	8.06	12.0	12.7
As	5.15	4.09	8.54	9.84	8.76	23.4	19.1	44.3	6.82	7.92	11.2	7.07	5.53	12.1
Br	2.92	2.92	8.34	5.72	1.27	n. d.	1.14	13.0	4.81	5.19	3.40	2.18	11.9	0.983
Rb	93.7	73.3	112	124.0	144	131	23.2	39.6	90.9	95.1	83.6	60.6	100	92.6
Zr	243	227	206	179	143	155	65.4	99.0	241	179	241	314	245	350
Sb	0.736	0.835	0.938	1.13	1.37	1.73	1.43	1.87	1.100	1.05	1.50	1.21	1.18	1.14
Cs	6.03	4.94	7.94	8.60	11.7	10.1	1.86	3.12	7.19	8.09	5.70	4.11	6.53	7.50
Ba	205	211	176	238	328	242	57.1	127	336	320	211	220	179	219
La	30.0	29.0	27.0	41.3	51.3	51.7	11.0	14.6	30.7	40.4	34.9	30.3	40.60	45.7
Ce	58.1	58.4	49.4	79.4	97.2	94.3	19.6	25.8	60.2	75.0	97.1	61.5	48.5	108
Nd	25.6	25.2	23.4	38.5	49.2	45.4	10.5	13.1	28.9	35.6	37.6	28.8	41.3	47.6
Sm	4.37	4.55	4.81	7.37	8.57	8.53	1.65	2.94	5.21	6.50	11.7	8.14	10.1	12.6
Eu	1.07	1.07	1.05	1.53	1.87	1.69	0.338	0.583	1.04	1.36	1.68	1.15	1.48	1.76
Tb	0.77	0.805	0.878	0.974	1.03	1.07	0.191	0.326	0.659	0.857	1.16	0.767	1.01	1.06
Dy	6.22	5.32	5.38	6.28	n. a.	6.01	1.34	n. a.	4.86	n. a.	6.77	4.09	5.44	6.21
Yb	3.01	2.63	3.41	3.37	3.27	3.49	0.819	0.572	2.75	3.11	4.05	3.04	3.48	4.00
LU	0.45	0.420	0.457	0.462	0.499	0.474	0.097	0.161	0.381	0.469	0.542	0.412	0.460	0.578
Hf	7.12	6.93	6.66	5.45	5.49	6.51	1.85	2.79	6.90	6.75	7.50	9.45	7.64	10.8
Ta	1.46	1.16	1.40	1.38	1.50	1.53	0.317	0.409	1.31	1.46	1.41	1.05	1.19	1.48
W	1.91	1.47	2.36	2.02	1.83	2.35	0.499	0.504	1.64	1.80	2.05	1.53	2.08	2.26
Th	10.7	9.04	11.5	12.6	14.0	14.0	2.14	4.67	10.9	12.3	11.8	8.38	10.5	12.3
U	2.26	1.56	2.09	2.90	8.34	8.93	1.36	6.68	2.37	2.53	2.43	1.83	2.03	3.24

IDADE	JURÁSSICO											
	OXFORDIANO			CALOVIANO								BAT.
UNID.	J _p ³ - Calc. argilosos e margas de Peral			J _r ² - Calcários e margas de Telheiro								J _r ² - Margas Mareta
	Bt1	Bt2	Sg1	RS1	RS4	RS5	Te1	Te2	Te3	Te4	Te5	PM1
Fe ₂ O ₃	5.0	2.6	2.6	3.1	4.5	2.7	5.2	5.4	1.8	4.9	1.4	5.4
MnO	0.01	0.03	0.02	0.05	0.06	0.07	0.04	0.05	0.02	0.04	0.02	0.03
TiO ₂	1.2	0.46	0.58	0.66	0.70	0.49	0.58	0.49	0.23	0.58	0.2	0.53
CaO	8.0	26	21	22	2	31	23	28	43	23	46	31
K ₂ O	4.3	1.7	1.2	2.3	2.7	1.8	2.5	2.1	0.49	3.0	0.6	2.7
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.04	0.06	0.08	0.06	0.11	0.11	0.07	0.11	0.08	0.06
SiO ₂	52	23	45	40	39	26	31	26	11	31	8.6	26
Al ₂ O ₃	15	5.8	7.4	10	11	7.8	11	9.4	4.2	11	3.5	8.8
MgO	2.5	9.7	0.87	1.3	1.5	1.3	2.3	1.8	1.3	2.2	1.3	1.6
Na ₂ O	0.17	0.06	0.68	0.13	0.31	0.21	0.31	0.06	0.23	0.09	0.32	0.04
P. R.	12	31	20	20	19	27	22	26	36	23	38	23
Total	100	100	99	99	99	99	99	99	99	99	99	100
	Bt1	Bt2	Sg1	RS1	RS4	RS5	Te1	Te2	Te3	Te4	Te5	PM1
Sc	15.9	7.66	7.48	11.7	13.1	8.88	14.8	12.7	5.62	11.8	4.35	11.9
Cr	83.4	37.2	42.5	61.0	66.7	45.0	84.7	68.6	33.1	62.3	26.7	55.3
Co	10.8	14.7	6.48	6.75	8.96	6.62	15.1	10.3	3.53	9.92	1.26	11.9
Zn	55.3	44.7	34.2	46.0	55.3	40.3	85.8	62.8	27.5	65.8	17.1	49.3
Ga	11.2	5.09	10.1	7.48	11.4	6.91	8.88	5.62	2.21	8.25	3.47	11.1
As	12.4	6.55	6.44	1.41	14.2	4.02	3.57	2.81	1.84	2.61	1.53	2.85
Br	7.46	2.83	13.8	9.84	8.57	4.58	1.23	2.65	2.09	2.13	2.41	5.39
Rb	121	52.8	52.7	74.8	93.2	60.0	99.3	86.6	30.1	75.9	23.2	89.3
Zr	238	137	178	170	159	108.	80.8	90.6	31.4	74.2	38.7	70.0
Sb	0.550	0.309	0.836	0.360	0.370	0.269	0.346	0.201	0.142	0.198	0.101	0.244
Cs	10.2	4.78	3.16	7.58	10.1	6.30	6.15	5.67	2.07	4.92	1.60	5.02
Ba	206	102	197	214	241	170	235	180	60.2	128	73.7	110
La	27.2	19.6	20.0	22.1	25.3	18.7	28.0	23.5	16.1	26.3	13.9	25.5
Ce	52.8	35.8	44.0	41.6	47.9	35.2	43.1	36.9	19.0	31.0	16.3	36.9
Nd	24.6	17.0	21.9	19.0	21.2	17.6	22.3	20.3	12.5	17.9	13.4	20.3
Sm	4.38	3.26	3.41	3.81	4.46	3.33	4.00	3.40	2.24	3.94	2.09	3.51
Eu	0.898	0.694	0.759	1.69	0.983	0.751	0.890	0.765	0.507	0.733	0.474	0.772
Tb	0.670	0.437	0.534	0.842	0.719	0.494	0.509	0.536	0.303	0.411	0.339	0.387
Dy	4.74	3.07	3.52	3.29	4.02	2.81	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	1.67	3.19
Yb	2.80	1.52	1.97	0.566	2.20	1.62	1.67	1.50	0.665	1.11	0.835	1.33
LU	0.462	0.259	0.308	0.417	0.478	0.240	0.265	0.263	0.136	0.220	0.168	0.224
Hf	6.59	2.97	5.39	4.28	4.27	3.18	2.52	2.20	0.995	2.05	0.869	1.88
Ta	1.37	0.535	0.839	0.805	0.838	0.601	0.779	0.684	0.302	0.607	0.261	0.469
W	1.59	0.681	1.06	0.728	1.09	0.630	0.889	0.720	0.371	0.676	0.327	0.679
Th	12.2	5.43	6.55	8.0	7.60	5.14	6.88	5.73	2.82	5.38	2.40	5.64
U	2.21	2.82	1.36	1.53	1.16	1.13	1.72	1.48	1.50	1.45	0.908	1.07

IDADE	JURÁSSICO							TRIÁSICO SUP. / HETANGIANO						
	Hetangiano													
UNIDADE	J _v ¹ - Complexo Vulcano-Sedimentar							J _s ¹ - Pelitos, calcários e evaporitos de Silves						
	SC1	SC2	SCB3	Tor2	VB1	Vboi3	VIB2	Al3	Be1	BSJ1	BSJ2	BSJ3	CM1	CM2
Fe ₂ O ₃	n. a.	10	3.9	1.9	12	6.7	8.0	7.0	3.8	6.5	8.5	5.7	1.6	7.9
MnO	n. a.	0.11	0.02	0.00	0.03	0.09	0.09	0.06	0.06	0.14	0.06	0.09	0.24	0.05
TiO ₂	n. a.	0.78	0.57	0.23	1.3	0.66	0.77	0.92	0.48	0.76	0.93	0.91	0.45	0.97
CaO	n. a.	17	32	42	0.33	13	7.8	3.5	6.0	5.1	1.9	2.7	9.3	0.78
K ₂ O	n. a.	1.1	1.5	0.74	6.6	2.0	3.3	5.3	1.4	4.0	5.4	5.7	2.5	6.8
P ₂ O ₅	n. a.	0.04	0.06	0.02	0.00	0.08	0.05	0.23	0.09	0.19	0.17	0.21	0.12	0.16
SiO ₂	n. a.	25	26	8.8	53	36	40	54	73	49	52	53	57	55
Al ₂ O ₃	n. a.	8.2	7.	3.3	18	12	12	17	6.2	13	17	16	6.3	19
MgO	n. a.	12	1.9	5.9	2.9	11	11	3.1	0.89	8.8	6.3	6.9	6.3	2.2
Na ₂ O	n. a.	n. d.	0.49	n. d.	n. d.	1.6	0.18	0.33	1.5	0.47	0.51	0.58	0.13	0.36
P. R.	n. a.	26.6	26	37.4	6.5	18	17	9.1	6.9	11	7.6	8.5	15	6.3
Total	n. a.	100	100	100	100	100	100	100	100	99	100	100	99	99
	SC1	SC2	SCB3	Tor2	VB1	Vboi3	VIB2	Al3	Be1	BSJ1	BSJ2	BSJ3	CM1	CM2
Sc	9.62	24.3	9.42	4.33	22.2	15.1	26.7	15.6	5.90	14.3	17.4	16.7	6.44	18.3
Cr	53.0	120	49.0	24.4	106	80.0	133	88.6	75.2	81.7	87.7	103	46.7	81.9
Co	15.0	32.4	8.30	3.74	17.1	32.3	29.3	19.5	10.5	17.9	16.1	15.6	9.10	12.2
Zn	22.1	63.0	36.0	25.6	87.5	93.2	58.4	52.2	12.9	94.1	87.3	83.4	20.8	53.8
Ga	11.1	9.26	6.33	4.64	20.4	13.8	13.2	13.0	5.05	10.1	13.4	18.0	4.12	17.9
As	3.10	0.281	3.44	1.49	16.3	4.30	0.535	19.5	7.34	10.2	8.85	8.93	5.73	24.0
Br	14.6	6.69	2.23	5.19	0.530	6.09	5.59	2.14	3.37	0.763	1.93	1.16	4.17	1.99
Rb	85.5	19.5	49.3	25.0	168	30.4	57.5	132	46.6	97.4	130	133	49.5	169
Zr	110	64.6	116	53.8	132	114	78.6	247	215	162	171	130	181	195
Sb	0.123	0.051	0.326	n. d.	0.777	0.149	n. d.	1.11	0.759	0.648	0.430	0.347	0.297	1.18
Cs	19.2	4.70	4.30	1.97	10.4	4.58	13.3	26.3	10.9	18.3	29.3	30.2	13.1	40.9
Ba	191	35.5	152	67.8	205	155	88.5	559	153	276	341	233	136	794
La	28.3	7.76	22.9	10.1	32.7	31.7	15.4	49.8	26.6	32.0	31.1	31.7	20.5	50.3
Ce	53.1	17.7	45.2	18.9	78.2	62.4	28.8	96.4	54.0	63.2	61.2	62.4	41.3	95.1
Nd	23.0	11.8	21.1	8.87	26.2	30.2	14.3	42.1	25.6	31.3	31.0	30.4	21.4	58.0
Sm	4.10	2.61	3.82	1.69	4.83	6.16	3.00	7.87	5.29	5.68	6.05	6.14	4.89	7.66
Eu	0.861	0.772	0.876	0.358	1.05	1.46	0.814	1.70	1.06	1.29	1.33	1.41	1.04	1.58
Tb	0.488	0.406	0.518	0.202	0.617	0.912	0.458	1.01	0.516	0.767	0.822	0.837	0.768	1.01
Dy	3.64	3.30	3.88	1.69	5.20	6.23	3.09	n. a.	n. a.	n. a.	4.91	n. a.	3.61	5.27
Yb	1.52	1.37	1.73	0.692	2.75	2.57	1.38	3.25	1.69	2.42	2.48	2.55	2.17	3.01
LU	0.208	0.307	0.282	0.106	0.472	0.424	0.308	0.493	0.279	0.369	0.398	0.390	0.337	0.531
Hf	2.14	1.51	2.98	1.14	5.29	2.40	2.00	5.80	5.77	4.39	4.10	4.73	5.42	4.65
Ta	0.819	0.297	0.873	0.325	1.34	0.862	0.508	1.41	0.664	1.05	1.22	1.29	0.717	1.43
W	0.718	0.302	0.920	0.389	1.70	0.862	0.338	2.67	0.823	0.938	1.45	1.36	0.699	1.63
Th	6.93	1.58	6.61	2.78	14.0	7.14	3.28	13.7	7.14	8.68	9.96	10.3	6.57	14.0
U	1.95	0.896	1.65	1.41	1.94	1.61	0.732	5.58	1.60	1.59	2.26	2.94	1.62	2.37

IDADE	TRIÁSICO SUP. / JURÁSSICO INFERIOR (HETANGIANO)													
UNIDADE	J _s ¹ - Pelitos, calcários e evaporitos de Silves													
	CM3	CM4	Crd1	Es1	Es2	Es3	PTe1	RA1	S1	SCB5	SCB6	Sv1	Tor1	VA1
Fe ₂ O ₃	7.1	7.3	5.9	7.1	7.5	4.1	8.1	5.2	n. a	9.6	12	9.57	8.4	10
MnO	0.15	0.08	0.31	0.18	0.06	0.14	0.09	0.21	n. a	0.02	0.06	0.14	0.07	0.21
TiO ₂	0.75	1.0	0.75	0.81	0.96	0.89	0.97	0.76	n. a	1.1	1.2	0.68	0.62	1.0
CaO	5.6	2.3	3.2	7.3	1.9	3.9	3.5	11	n. a	11	1.6	3.5	20	6.6
K ₂ O	6.2	6.7	4.7	5.2	5.6	5.1	5.0	2.8	n. a	3.2	6.3	6.81	3.0	5.6
P ₂ O ₅	0.2	0.17	0.14	0.21	0.15	0.22	0.11	0.11	n. a	0.09	0.10	0.13	0.03	0.12
SiO ₂	46	53	56	42	56	56	51	42	n. a	45	52	44.39	22	44
Al ₂ O ₃	16	18	15	15	18	15	13	11	n. a	12	19	17.67	6.7	12
MgO	5.2	3.0	5.8	5.8	2.1	3.6	8.9	7.8	n. a	4.7	2.1	5.87	12	8.2
Na ₂ O	0.31	0.34	0.31	1.3	2.0	1.7	0.63	0.29	n. a	1.4	n. d.	0.34	n. d.	n. d.
P. R.	12	8.3	8.2	15	6.7	9.3	8.3	18	n. a	12	6.1	10.9	27	11
Total	100	100	100	100	101	100	100	99	n. a	100	100	100	100	100
	CM3	CM4	Crd1	Es1	Es2	Es3	PTe1	RA1	S1	SCB5	SCB6	Sv1	Tor1	VA1
Sc	15.6	16.7	15.3	15.4	16.9	15.9	13.4	11.6	17.9	16.5	18.2	15.5	18.2	15.1
Cr	69.1	77.2	67.7	79.6	89.4	82.9	68.7	55.3	98.0	82.6	79.5	80.1	53.9	86.0
Co	14.1	12.7	21.0	10.9	11.0	16.2	15.7	16.8	20.6	15.8	11.5	18.3	8.32	25.4
Zn	48.4	51.5	92.7	38.6	45.9	44.3	85.1	52.0	86.4	49.7	39.2	101	20.8	93.0
Ga	19.7	22.8	19.0	12.4	12.7	9.51	20.9	14.2	10.9	10.4	17.2	27.0	6.19	10.5
As	12.9	8.73	8.55	6.98	6.53	4.09	9.06	38.1	8.44	5.48	13.1	3.02	1.44	4.50
Br	3.68	1.84	1.57	4.84	2.02	3.38	5.93	5.32	11.3	3.99	1.42	1.93	10.2	4.78
Rb	152	162	122	143	155	135	108	106	65.6	85.6	169	191	54.6	103
Zr	153	154	117	104	172	191	158	157	168	170	180	53.7	67.4	152
Sb	1.05	0.980	0.773	0.907	1.08	0.634	0.629	0.747	0.629	0.340	1.15	0.842	n. d.	0.615
Cs	36.0	46.4	19.1	51.1	44.1	39.7	19.3	55.1	6.34	6.19	45.5	45.0	3.15	18.7
Ba	386	467	455	329	827	1505	397	413	170	416	402	274	65.6	477
La	35.6	49.4	30.3	39.9	46.7	44.7	35.3	35.8	21.2	34.2	47.4	30.5	6.55	35.3
Ce	69.6	94.0	69.0	77.8	91.1	86.4	68.2	66.9	42.0	68.9	92.6	59.5	13.9	108
Nd	31.9	43.0	32.0	40.1	44.6	43.9	31.5	34.9	20.6	34.0	40.5	26.0	9.42	35.5
Sm	6.69	8.40	6.28	6.98	7.79	8.02	6.21	6.49	3.87	5.96	8.13	4.74	2.23	5.33
Eu	1.39	1.74	1.38	1.56	1.69	1.78	1.32	1.36	0.969	1.33	1.66	1.05	0.709	1.19
Tb	0.935	1.01	0.828	0.939	1.03	1.11	0.872	0.911	0.611	0.882	0.950	0.570	0.413	0.677
Dy	4.58	6.06	5.11	n. a.	n. a.	n. a.	5.17	5.41	4.21	5.91	6.65	3.94	2.93	3.95
Yb	2.77	3.41	2.59	2.85	3.00	2.31	2.47	2.88	1.89	2.76	3.05	1.82	1.43	2.08
LU	0.449	0.589	0.403	0.402	0.451	0.476	0.342	0.427	0.330	0.414	0.470	0.305	0.230	0.316
Hf	3.87	4.61	4.36	3.83	4.79	5.34	4.77	4.46	3.95	4.84	4.28	2.67	1.24	3.77
Ta	1.07	1.45	1.19	1.21	1.48	1.31	1.11	1.01	0.792	1.12	1.49	1.12	0.239	0.994
W	1.71	1.71	1.74	1.64	1.94	1.74	1.09	1.23	0.641	1.15	2.38	1.62	0.303	0.931
Th	11.4	14.4	11.2	11.9	13.8	13.5	9.52	9.47	5.60	9.47	14.2	9.83	1.68	8.43
U	2.13	2.68	2.17	3.19	2.77	2.96	2.17	1.72	1.28	1.80	3.46	2.67	0.791	2.30

IDADE	TRIÁSICO SUP. / HETANGIANO			TRIÁSICO									INF. – MED.
				SUPERIOR									
UNIDADE	J _s ¹ - Pelitos, calcários e evaporitos de Silves			T _s - Arenitos de Silves									T _w - Argilas. Messines
	VBoi1	VBoi2	VIB1	AI1	AI2	FS1	FS2	FS3	FS4	FS5	FS6	SCB2	SBM1
Fe ₂ O ₃	5.0	6.7	9.8	4.2	7.5	1.3	3.4	9.2	8.0	4.0	6.0	14	11
MnO	0.13	0.08	0.07	0.02	0.02	0.18	0.09	0.05	0.08	0.11	0.08	0.30	0.04
TiO ₂	0.73	0.76	0.74	0.55	0.95	0.27	0.70	1.0	0.74	0.38	0.72	0.91	0.92
CaO	7.4	7.9	9.1	0.47	1.9	22	5.9	1.8	1.5	18	6.5	0.10	8.1
K ₂ O	3.8	4.5	3.5	1.8	3.2	2.1	3.2	6.8	7.2	3.9	5.4	2.5	6.5
P ₂ O ₅	0.12	0.12	0.02	0.07	0.15	0.12	0.12	0.18	0.12	0.11	0.18	0.06	0.12
SiO ₂	48	48	37	81	63	21	65	51	49	24	46	67	44
Al ₂ O ₃	12	15	12	8.0	16	4.4	8.5	19	20	9.3	15	11	16
MgO	8.5	5.9	9.3	0.39	0.64	15	2.7	2.6	3.9	12	5.8	0.36	2.4
Na ₂ O	0.27	0.29	0.38	0.22	0.47	2.0	1.4	1.5	1.5	0.23	0.24	0.84	1.3
P. R.	14	12	18	2.4	5.3	33	8.9	6.4	7.8	28	13	3.4	8.7
Total	100	100	100	99	99	101	100	99	100	99	99	100	100
	VBoi1	VBoi2	VIB1	AI1	AI2	FS1	FS2	FS3	FS4	FS5	FS6	SCB2	SBM1
Sc	12.7	14.1	31.0	7.26	13.7	4.63	9.87	19.8	17.9	9.33	13.3	13.3	15.1
Cr	67.8	70.7	144	74.5	88.9	37.4	54.9	156	120	65.2	66.3	66.3	144
Co	14.7	17.3	17.7	2.88	2.25	9.13	13.9	24.7	20.1	11.9	14.1	14.1	15.7
Zn	94.0	93.6	1130	16.2	15.0	22.2	21.9	53.8	65.2	29.7	50.8	50.8	72.1
Ga	13.0	15.9	11.9	5.65	11.6	2.47	4.28	14.0	17.1	6.15	12.5	12.5	18.0
As	3.85	12.3	1.69	3.90	6.15	1.81	13.0	22.7	11.7	6.36	14.1	14.1	13.5
Br	2.55	1.83	9.35	1.27	0.902	6.98	2.05	1.40	1.77	4.39	2.63	2.63	0.624
Rb	89.3	110	68.3	50.4	109	43.5	59.4	163	180	82.8	137	137	131
Zr	213	163	62.2	210	261	93.7	307	195	144	67.0	165	165	107
Sb	0.602	0.610	n. d.	1.02	1.67	0.222	0.389	0.600	0.873	0.392	0.880	0.880	0.686
Cs	20.6	20.3	14.9	6.02	16.90	6.25	7.49	26.0	34.1	16.7	25.9	25.9	29.3
Ba	285	263	65.0	164.3	437	158	1564	1174	424	303	414	414	382
La	31.2	39.5	6.62	24.9	43.0	12.1	31.3	50.0	31.2	17.8	34.1	34.1	34.2
Ce	59.7	73.5	11.7	48.4	83.8	24.4	63.6	101	62.1	36.2	66.0	66.0	65.2
Nd	26.4	32.5	7.34	25.2	40.2	13.5	30.8	42.7	27.2	14.7	30.6	30.6	29.1
Sm	5.39	6.25	1.89	4.38	7.87	2.89	4.69	6.87	5.47	3.93	6.32	6.32	4.72
Eu	1.17	1.32	0.619	0.956	1.70	0.652	0.994	1.59	1.08	0.868	1.22	1.22	1.03
Tb	0.727	0.817	0.436	0.59	0.920	0.440	0.676	0.991	0.616	0.536	0.704	0.704	0.422
Dy	4.90	5.04	3.130	n. a.	n. a.	2.19	n. a.	n. a.	4.73	n. a.	4.44	4.44	3.37
Yb	2.38	2.48	1.590	1.29	2.22	1.22	2.50	3.14	2.13	0.833	2.36	2.36	1.75
LU	0.382	0.406	0.403	0.305	0.488	0.194	0.382	0.479	0.348	0.204	0.342	0.342	0.301
Hf	5.20	4.40	1.84	5.67	7.45	2.99	9.90	4.26	3.66	1.87	3.36	3.36	2.88
Ta	1.01	1.18	0.399	0.776	1.38	0.369	0.931	1.35	1.16	0.602	1.12	1.12	0.913
W	1.08	1.39	0.337	2.42	3.35	0.466	0.975	1.98	1.79	0.693	1.87	1.87	1.27
Th	8.71	10.9	2.28	6.93	12.4	3.69	8.09	13.8	11.4	5.90	10.3	10.3	10.1
U	1.87	1.84	1.03	1.63	2.75	2.01	1.49	2.37	2.73	1.48	2.12	2.12	1.56

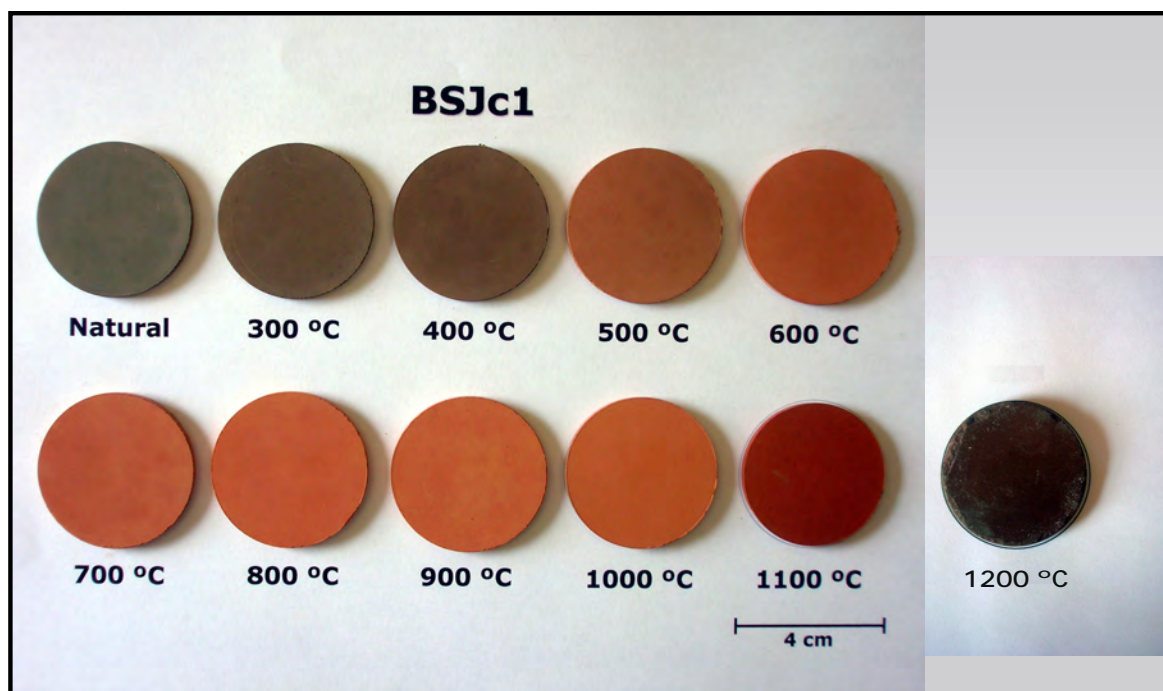
IDADE	CARBONÍFERO						
	VESTEFALIANO				NAMURIANO		
UNIDADE	HBr - Formação de Brejeira				Hmi - Formação de Mira		
	BSJc1	BSJc2	BSJc3	Rp1	Az1	SCB1	Cp1
Fe ₂ O ₃	7.7	9.1	3.8	6.5	6.9	2.0	6.7
MnO	0.08	0.02	0.01	0.02	n. d.	n. d.	0.17
TiO ₂	1.1	1.0	1.2	1.1	1.1	1.55	0.9
CaO	0.04	0.03	0.06	0.08	0.02	n. d.	4.2
K ₂ O	3.9	3.7	4.4	4.2	4.2	6.3	3.1
P ₂ O ₅	0.15	0.16	0.11	0.08	0.04	0.04	0.1
SiO ₂	57	56	61	55	60	56	50
Al ₂ O ₃	22	22	23	24	20	25	18
MgO	0.90	0.88	0.57	0.5	0.82	0.54	3.5
Na ₂ O	0.36	0.33	0.11	1.5	0.19	3.6	0.88
P. R.	6.6	6.4	5.3	6.6	6.6	5.3	12
Total	100	100	100	100	100	100	100
	BSJc1	BSJc2	BSJc3	Rp1	Az1	SCB1	Cp1
Sc	20.7	20.2	21.7	23.9	22.0	29.3	20.2
Cr	113	110	106	120	110	127	113
Co	20.7	9.39	1.95	6.24	6.39	1.49	16.8
Zn	115	141	44.0	72.4	41.3	11.7	116
Ga	29.1	27.0	22.8	32.1	16.0	36.4	27.3
As	27.7	29.0	29.9	12.1	20.8	0.863	16.7
Br	3.26	6.25	3.93	7.24	5.72	1.32	6.60
Rb	168	162	194	191	132	190	128
Zr	193	164	182	143	215	263	124
Sb	1.35	1.21	2.65	0.484	3.97	0.953	0.627
Cs	11.3	13.4	12.6	11.1	10.8	20.3	6.90
Ba	381	524	592	612	391	869	322
La	49.6	50.6	57.1	56.9	43.3	61.5	38.3
Ce	98.1	99.0	107	109	83.4	116	74.5
Nd	46.0	48.3	48.0	44.3	39.3	52.7	34.4
Sm	9.01	9.57	8.72	8.82	7.67	9.31	6.86
Eu	1.69	1.73	1.82	1.83	1.89	2.01	1.37
Tb	0.998	0.948	0.972	1.07	0.988	1.17	0.803
Dy	6.10	5.81	6.38	6.47	6.01	7.38	5.31
Yb	3.72	3.55	3.22	3.18	2.92	3.86	2.79
Lu	0.493	0.471	0.655	0.528	0.456	0.617	0.509
Hf	5.32	4.92	5.22	4.58	4.65	7.12	3.60
Ta	1.54	1.48	1.65	1.55	1.03	1.48	0.975
W	2.62	2.21	1.62	2.08	1.79	2.79	1.580
Th	14.7	14.8	15.4	16.3	12.3	20.4	11.7
U	3.21	3.48	3.33	3.79	3.11	3.90	3.89

A-V

Aspecto das pastilhas-teste depois de aquecimento a várias temperaturas, em ensaios de reconstituição cerâmica.

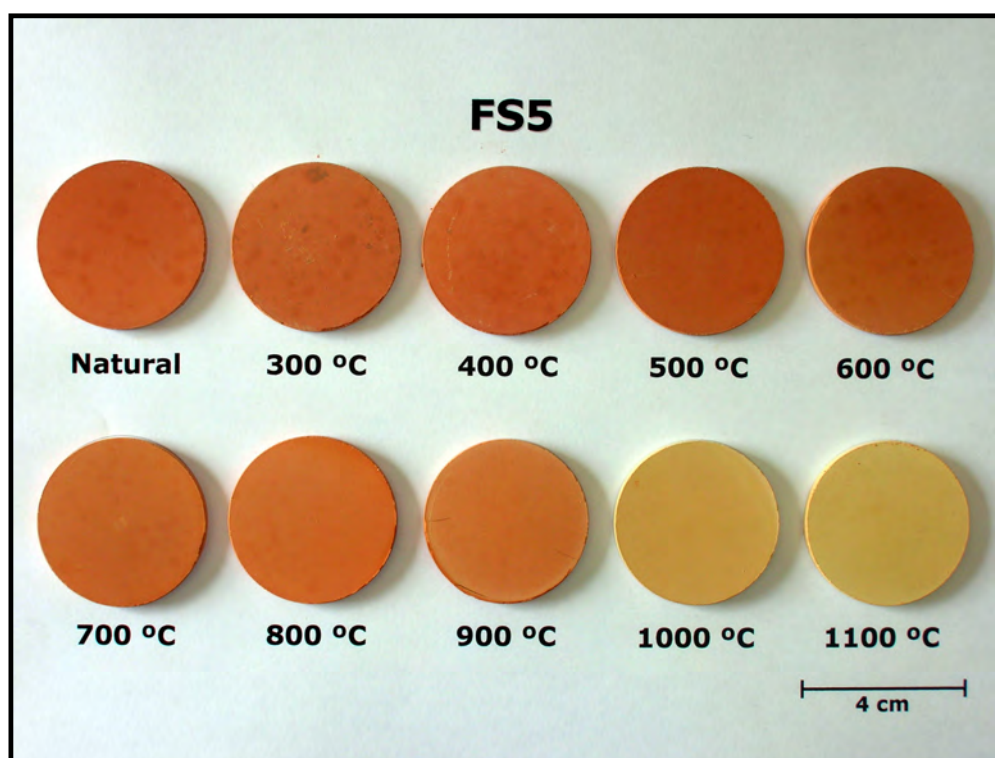
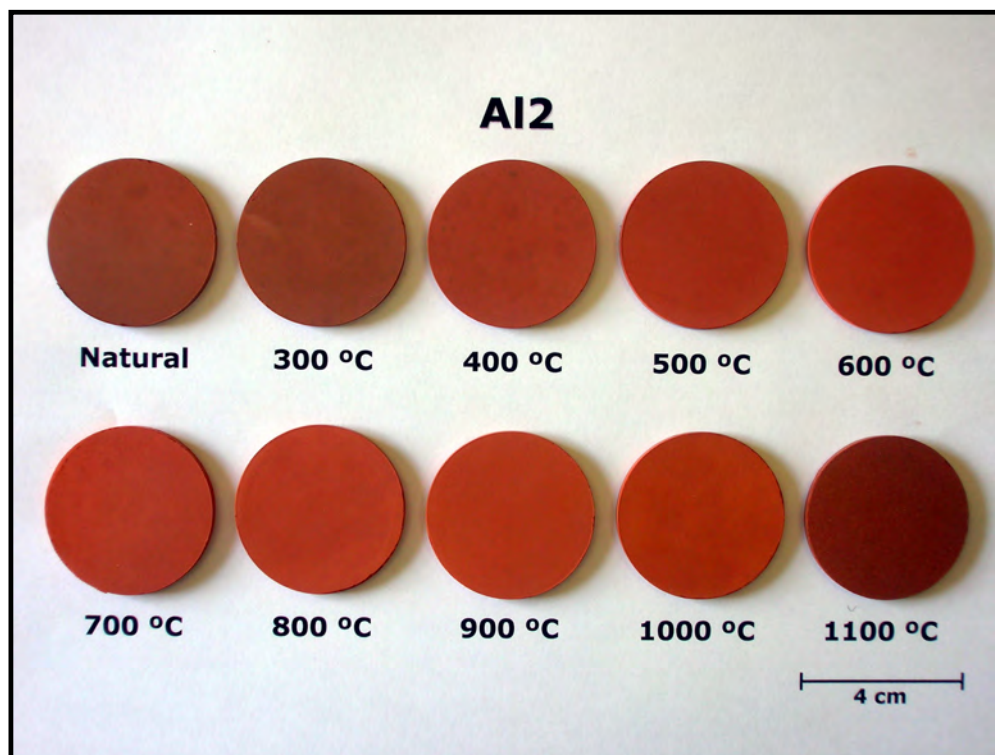
A-V.1

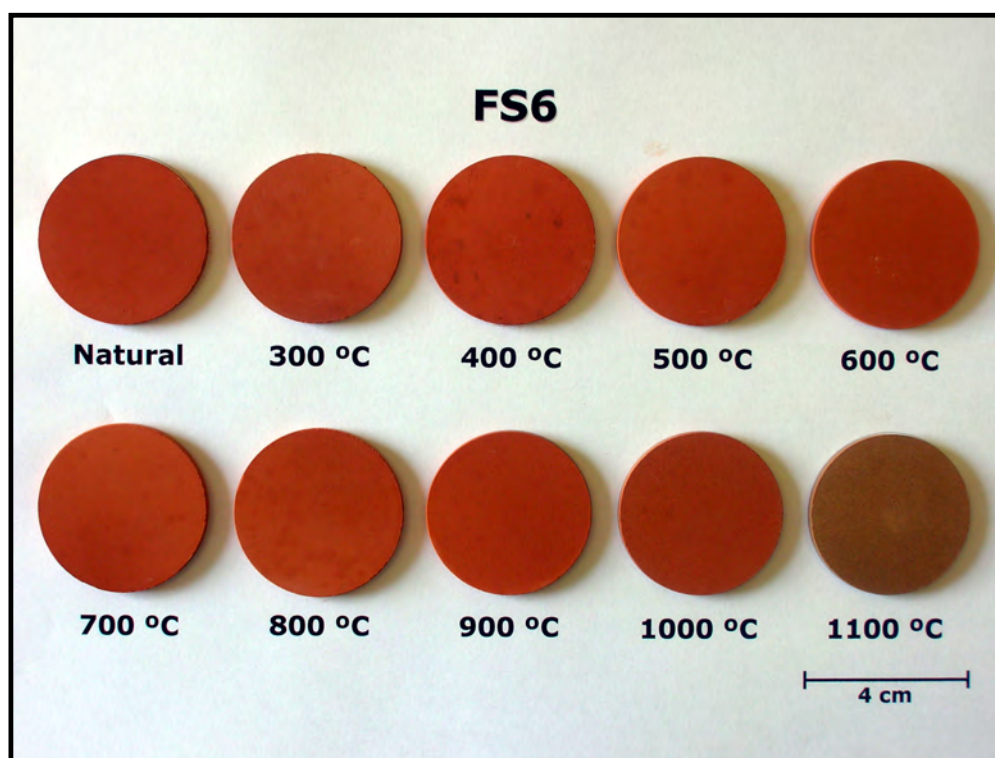
Pastilhas-teste da amostra BSJc1, da Formação de Brejeira (Carbonífero), depois de aquecida a temperaturas entre 300 e 1200 °C.



A-V.2

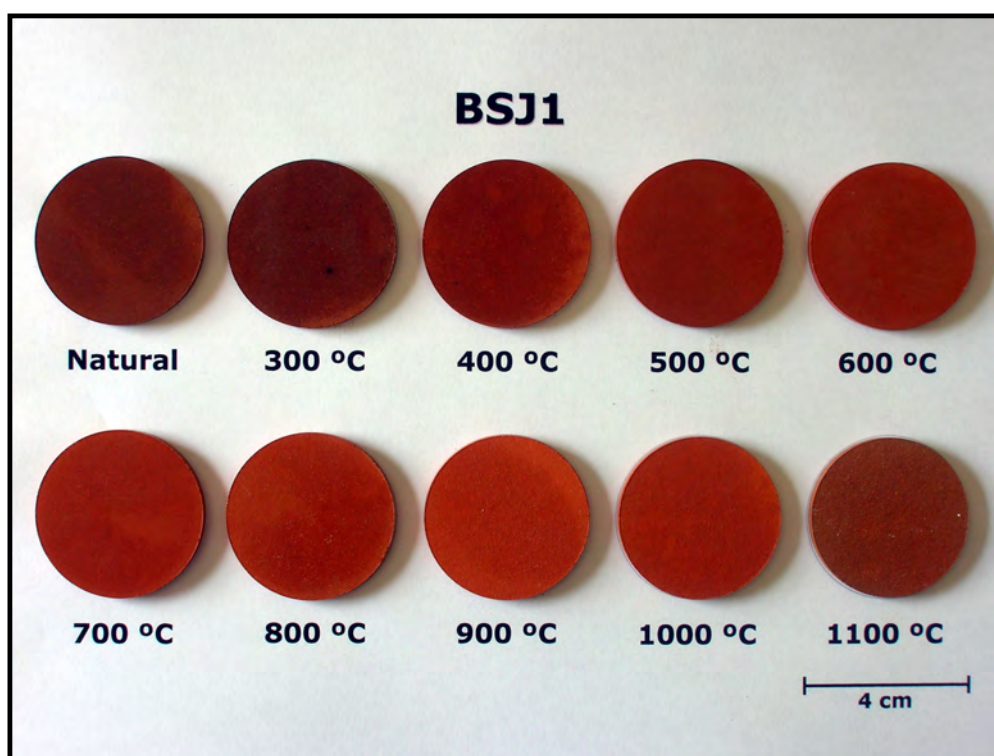
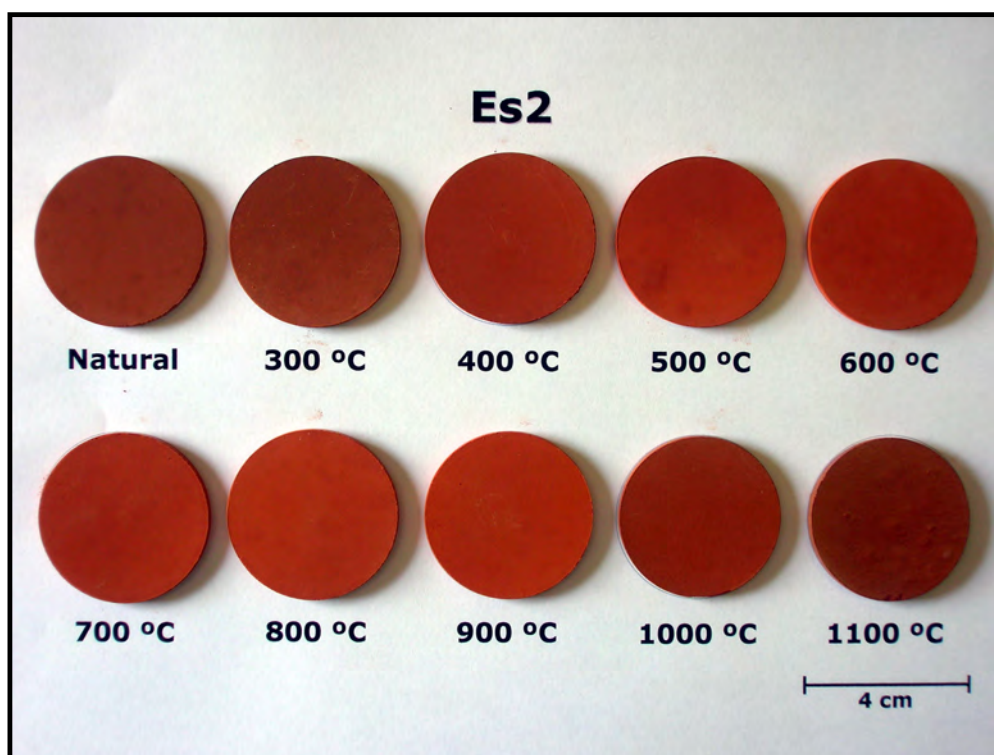
Pastilhas-teste das amostras AI2, FS5 e FS6 da unidade de Arenitos de Silves (Triásico), depois de aquecidas a temperaturas entre 300 e 1100 °C.





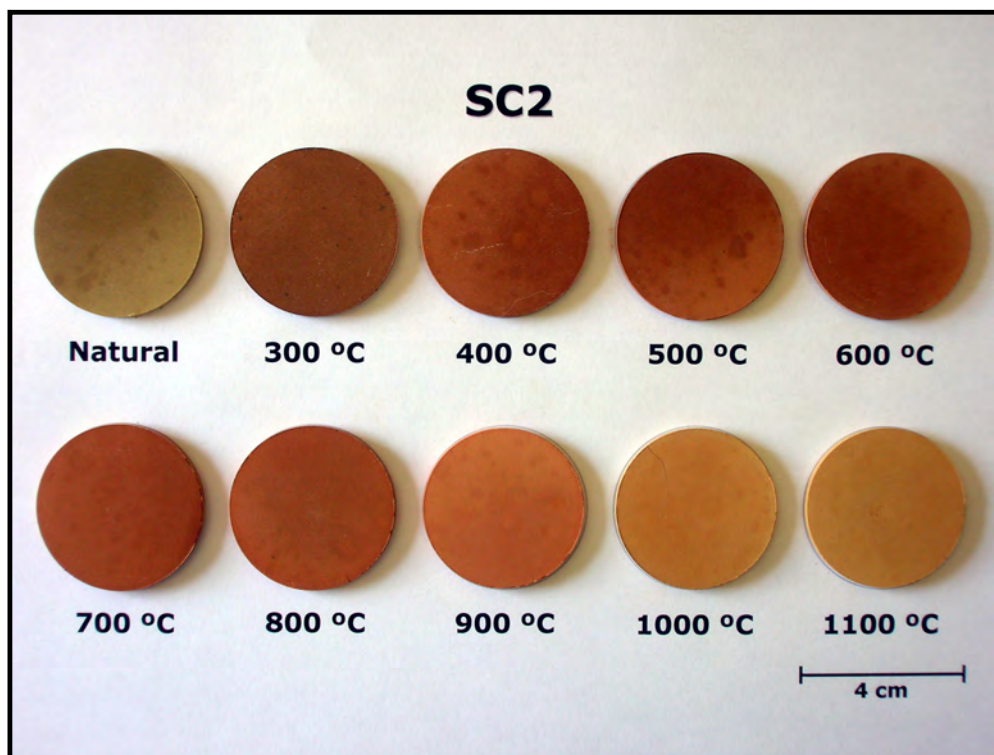
A-V.3

Pastilhas-teste das amostras Es2 e BSJ1 da unidade de Pelitos, calcários e evaporitos de Silves (Triásico-Hetangiano), depois de aquecidas a temperaturas entre 300 e 1100 °C



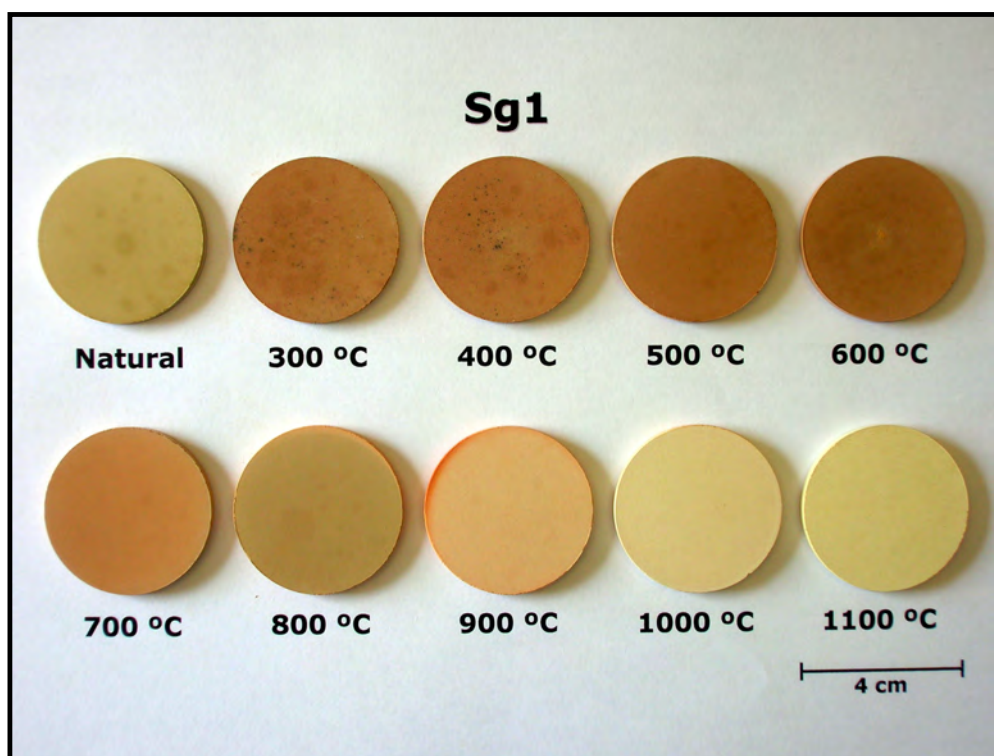
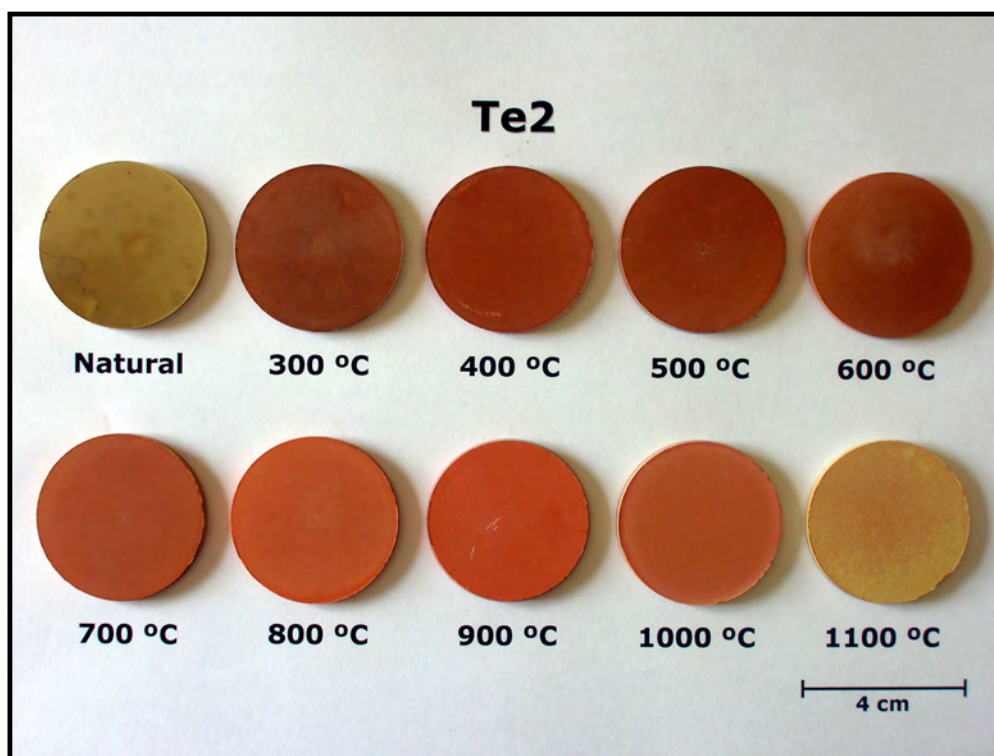
A-V.4

Pastilhas-teste da amostra SC2 do Complexo vulcano-sedimentar (Hetangiano, Jurássico inferior) depois de aquecidas a temperaturas entre 300 e 1100 °C.



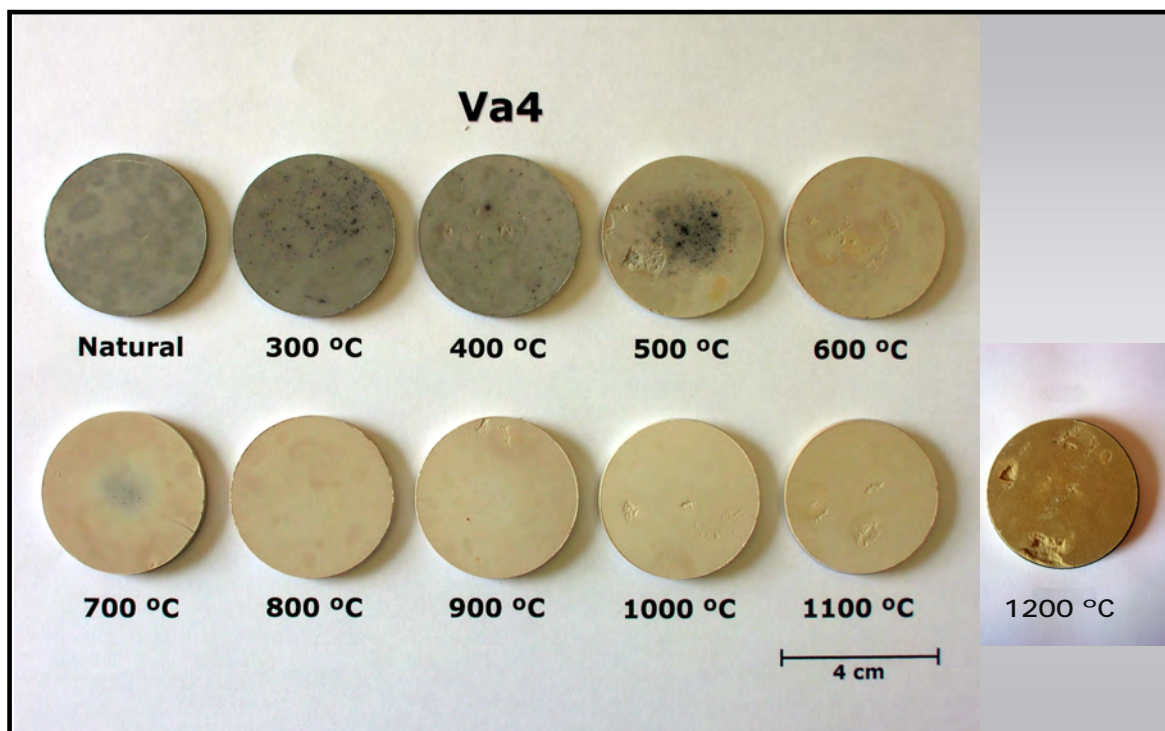
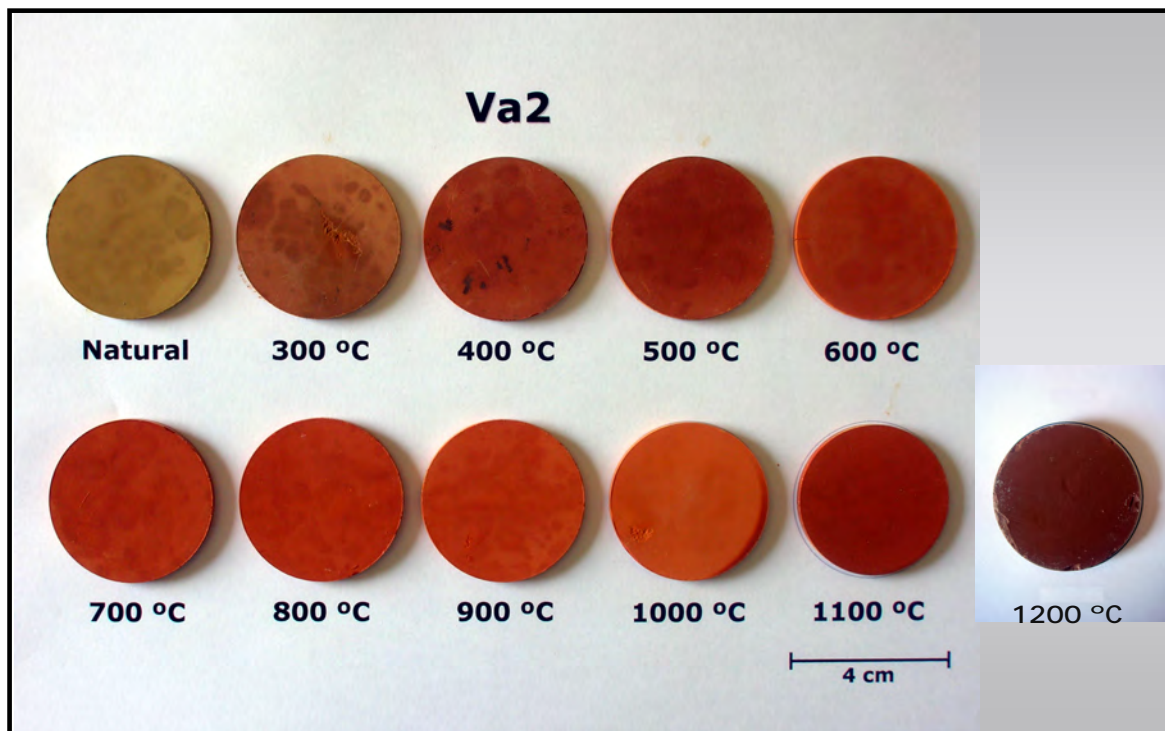
A-V.5

Pastilhas-teste das amostras Te2 e Sg1, da unidade de calcários e margas de Telheiro (Caloviano, Jurássico médio) e de calcários argilosos e margas de Peral (Oxfordiano, Jurássico superior), respectivamente, depois de aquecidas a temperaturas entre 300 e 1100 °C.



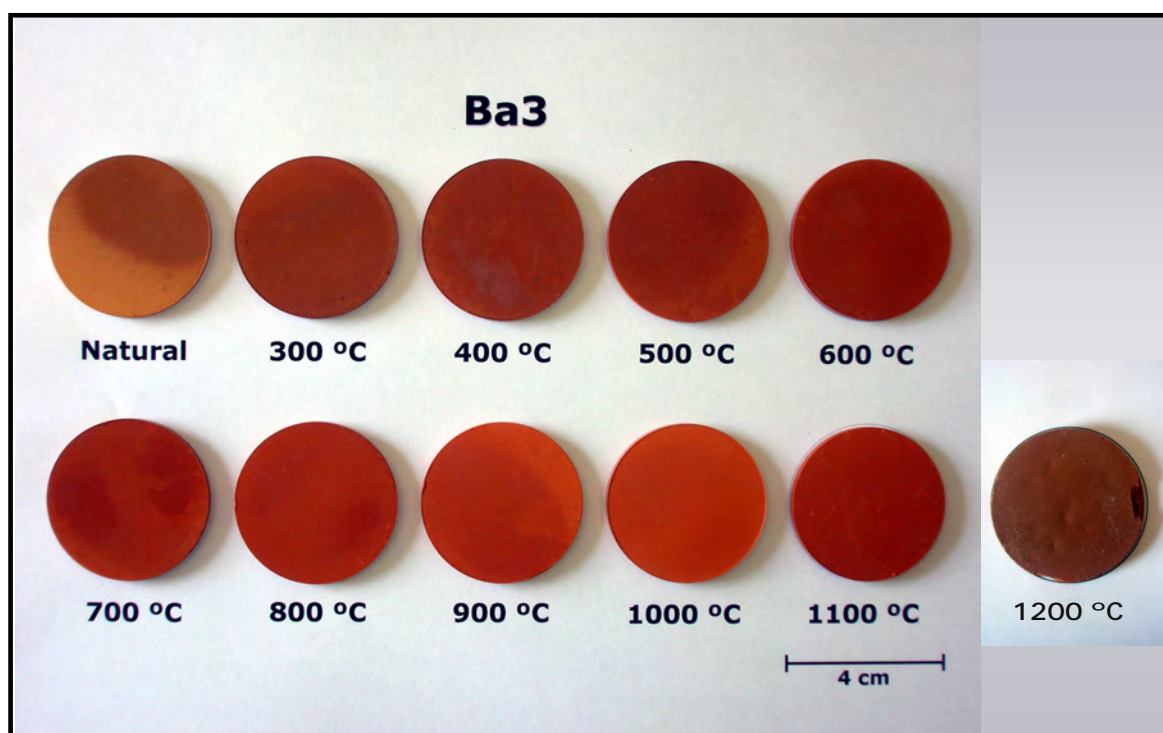
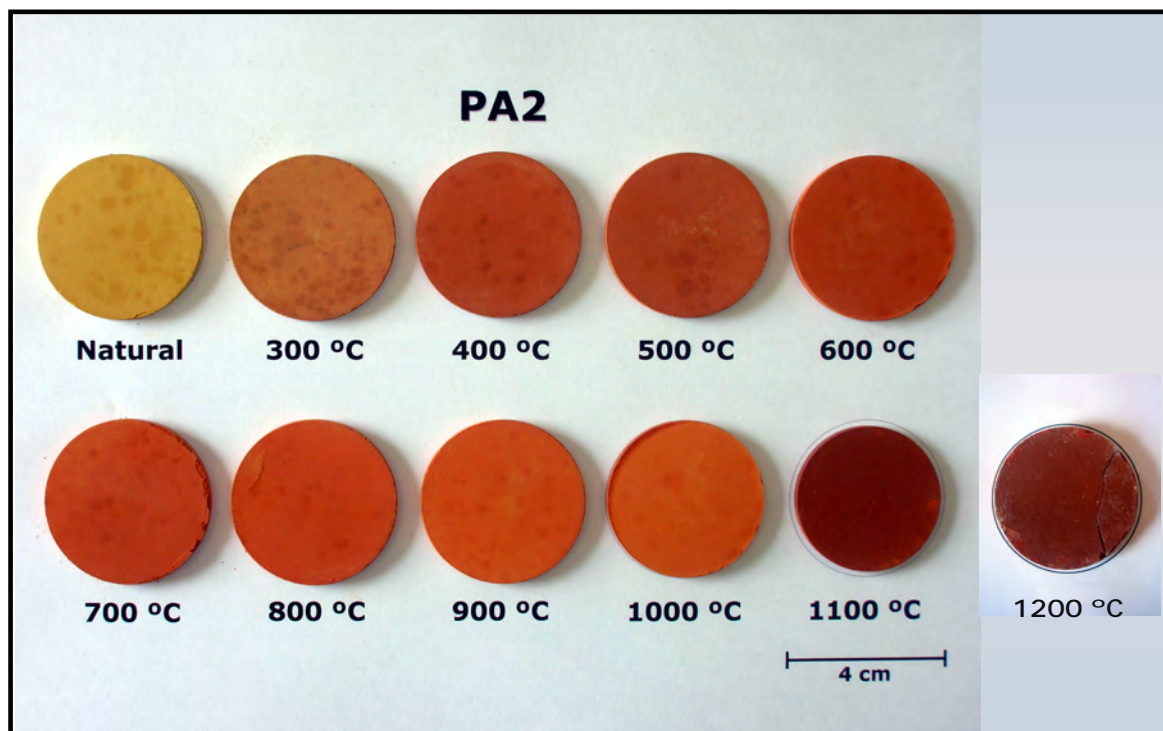
A-V.6

Pastilhas-teste das amostras Va2 e Va4 da Formação de Sobral (Berriasiano, Cretácico inferior), depois de aquecidas a temperaturas entre 300 e 1100 °C. As amostra provêm de dois importantes barreiros do Algarve: Mem Moniz e Vales nº5.



A-V.7

Pastilhas-teste das amostras PA2 e Ba3, das unidades de areias, arenitos e cascalheiras do litoral do Baixo Alentejo (Pliocénico) e da unidade de cascalheiras e terraços (Holocénico), respectivamente, depois de aquecidas a temperaturas entre 300 e 1100 °C.



Nota: As fotos correspondentes à temperatura 1200°C foram tiradas à posteriori pelo que a cor pode estar um pouco alterada em relação ao restante grupo de amostras.